PRÄPARATIVE UND STRUKTURCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ERDALKALI-THIOCYANATO-VERBINDUNGEN DER d^{10}-METALLE

von

Karl Böhm

aus Nürnberg

Diss
Erlangen

1986 № 355

PRÄPARATIVE UND STRUKTURCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ERDALKALI-THIOCYANATO-VERBINDUNGEN DER d^{10}-METALLE

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Karl Böhm
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:	23.07.1986
Vorsitzender der Promotionskommission:	Professor Dr. K.Brodersen
Erstberichterstatter:	Professor Dr. K.Brodersen
Zweitberichterstatter:	Professor Dr. D.Sellmann

Meiner Frau Helga gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit von September 1983 bis Mai 1986 angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Doktorvater, Herrn Prof. Dr. K.Brodersen, für die Anregung zur Bearbeitung des Themas, für seine wertvolle wissenschaftliche Unterstützung und stete Hilfsbereitschaft.

Herrn Dr. H.-U.Hummel danke ich für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen und die wertvollen Ratschläge bei der Durchführung der Arbeit.

Allen Angestellten und Mitarbeitern des Hauses danke ich für die stets gute Zusammenarbeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538126_0018

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Literaturübersicht	4
2.1	Das Bindungsverhalten von Thiocyanat	4
2.2	Erdalkalithiocyanate	7
2.3	Thiocyanate der d^{10}-Metalle	9
2.3.1	Zinkthiocyanat	9
2.3.2	Cadmiumthiocyanat	10
2.3.3	Quecksilberthiocyanat	12
2.4	Thiocyanatometallate	13
2.4.1	Thiocyanatozinkate	13
2.4.2	Thiocyanatocadmate	16
2.4.3	Thiocyanatomercurate	19
2.5	Gemischte Thiocyanato-halogeno-d^{10}-metallate	22
2.6	Allgemeines	23
2.6.1	Elektronenkonfiguration und Hybridorbitalbildung der Zn^{2+}-,Cd^{2+}- und Hg^{2+}-Kationen	23
2.6.2	HSAB-Konzept und Berechnungen zum Koordinationsverhalten von Thiocyanat an Metallkationen	24
2.6.3	Das Verhalten von Thiocyanato-metallaten in Lösung	27
3.	Problemstellung	29
4.	Röntgenographischer Teil	30
4.1	Vorbemerkung	30
4.2	Die Kristalldaten der Verbindung $BaHg(SCN)_4$	31

		Seite
4.3	Die Kristallstruktur von $Ba_2Cd(SCN)_6*7H_2O$	32
4.3.1	Die Kristalldaten der Verbindung $Ba_2Cd(SCN)_6*7H_2O$	32
4.3.2	Erstellen des Datensatzes	33
4.3.3	Modellfindung und Strukturverfeinerung	33
4.3.4	Strukturbeschreibung und Diskussion	36
4.4	Die Kristallstruktur von $BaZn(NCS)_4*7H_2O$	47
4.4.1	Die Kristalldaten von $BaZn(NCS)_4$	47
4.4.2	Erstellen des Datensatzes	48
4.4.3	Modellfindung und Strukturverfeinerung	48
4.4.4	Strukturbeschreibung und Diskussion	50
4.5	Die Kristalldaten von $MgZn(NCS)_4*6H_2O$	57
5.	Spektroskopischer Teil	58
5.1	Allgemeines	58
5.2	Schwingungsspektren der Erdalkali-thiocyanate	62
5.3	Schwingungsspektren der d^{10}-Metall-Thiocyanate	64
5.3.1	Schwingungsspektrum von $Zn(NCS)_2$	64
5.3.2	Schwingungsspektrum von $Cd(SCN)_2$	65
5.3.3	Schwingungsspektrum von $Hg(SCN)_2$	66
5.4	Schwingungsspektren der Thiocyanato-zinkate	67
5.4.1	Schwingungsspektrum von $BaZn(NCS)_4*7H_2O$	67
5.4.2	Schwingungsspektrum von $SrZn(NCS)_4*7H_2O$	68
5.4.3	Schwingungsspektrum von $CaZn_3(NCS)_8*12H_2O$	69
5.4.4	Schwingungsspektrum von $MgZn(NCS)_4*6H_2O$	70
5.5	Schwingungsspektrum von $Ba_2Cd(SCN)_6*7H_2O$	71

		Seite
5.6	Schwingungsspektrum von $BaHg(SCN)_4$	72
5.7	Diskussion und Vergleich der Spektren	73
5.7.1	Vergleich der Spektren der Thiocyanato-zinkate	73
5.7.2	$Ba_2Cd(SCN)_6*7H_2O$ und $BaZn(NCS)_4*7H_2O$	74
5.7.3	$BaHg(SCN)_4$ und $BaZn(NCS)_4*7H_2O$	75
6.	Experimenteller Teil	77
6.1	Allgemeines	77
6.2	Präparative Arbeiten	78
6.2.1	Darstellung von Thiocyanatozinkaten	78
6.2.1.1	Synthese von $BaZn(NCS)_4*7H_2O$	78
6.2.1.2	Synthese von $SrZn(NCS)_4*7H_2O$	79
6.2.1.3	Synthese von $CaZn_3(SCN)_8*12H_2O$	80
6.2.1.4	Synthese von $MgZn(NCS)_4*6H_2O$	81
6.2.2	Synthese von $Ba_2Cd(SCN)_6*7H_2O$	82
6.2.3	Synthese von $BaHg(SCN)_4$	83
6.3	Analytische Arbeiten	83
6.3.1	Analysenmethoden	83
6.3.2	Analysenwerte	85
6.4	Anfertigung von Schwingungsspektren	87
6.5	Dichtebestimmung	87
6.6	Röntgenographische Messungen	88
6.6.1	Pulveraufnahmen	88
6.6.2	Einkristallaufnahmen	89
6.6.3	Diffraktometermessungen	89
6.7	Durchführung der Berechnungen	89
6.8	Tabellen der Guinieraufnahmen	91

Seite

7. Zusammenfassung 98

8. Literaturverzeichnis 101

Liste der verwendeten Abkürzungen :

ace	Aceton $(CH_3)CO$
ani	Anilin $C_6H_5NH_2$
dena	Diethylnicotinamid $C_5H_4N\text{-}CO\text{-}N(C_2H_5)_2$
diox	Dioxan $C_4H_8O_2$
DMSO	Dimethylsulfoxid $(CH_3)_2SO$
ev	Elektronenvolt
EtOH	Ethanol C_2H_5OH
PPr	Tripropylphosphan $P(C_3H_7)_3$
pm	Pikometer
RT	Raumtemperatur
θ	Theta
tren	Tris-(ethylamino)amin $N(CH_2CH_2NH_2)_3$
tu	Thioharnstoff $(H_2N)_2CS$
ϱ_o	gemessene Dichte
ϱ_c	berechnete Dichte
v	Valenzschwingung
d	Deformationsschwingung

1. Einleitung

Verbindungen mit Pseudohalogenidanionen wie CN^-, OCN^-, SCN^-, $SeCN^-$, CNO^- und N_3^- sind vielfach Gegenstand von Untersuchungen und Übersichtsartikeln gewesen (1-3). Der Name Pseudohalogenid, hervorgerufen durch das den Halogenidanionen ähnliche chemische Verhalten, wurde zum ersten Mal von BIRCKENBACH und KELLERMANN geprägt (4). Versuche zur Darstellung von Pseudohalogenidverbindungen reichen jedoch bis ins letzte Jahrhundert zurück.

Besonderes Interesse galt damals schon dem Rhodanidanion, das bereits in der Mitte des 19.Jahrhunderts von TREVIRANUS als $Fe(SCN)_3$ im menschlichen Speichel nachgewiesen werden konnte (5). Die vielseitige biologische und medizinische Bedeutung dieses Anions als Bindeglied zwischen "anorganischer" und "organischer" Chemie wurde erst später ausführlich dokumentiert (6). Als eines der ersten dargestellten Salze der Rhodanwasserstoffsäure dürfte das Kaliumthiocyanat ("schwefelcyansaures Kalium") gelten, das HERMES benutzte, um wasserfreie Thiocyansäure darzustellen (5). Dabei erkannte man damals schon die Fähigkeit des Rhodanidanions, Komplexe zu bilden.

Bedingt durch den bivalenten Charakter des Thiocyanations, wie auch aller anderen Pseudohalogenidanionen, können koordinative Bindungen über zwei verschiedene Donoratome ausgebildet werden, woraus eine Vielzahl von Verknüpfungsmöglich-

keiten resultiert (1,3). Die für das Rhodanidion charakteristische Fähigkeit, Ligandenbrücken auszubilden, erhöht zusätzlich die Zahl der Strukturisomeren. Interessante Aspekte bei den Verknüpfungsmöglichkeiten ergeben sich bei ternären Verbindungen mit Metallkationen, die über eine stabile, abgeschlossene Elektronenschale verfügen. Da hier Ligandenfeldeffekte keine wesentliche Rolle spielen, wird die Struktur nur von der Art der Verknüpfung und der Raumerfüllung des Liganden beeinflußt (7). Eine Strukturysystematik, wie sie GATTOW für Oxo- und Fluoroverbindungen erstellt hat (8), läßt sich bei Thiocyanatoverbindungen dagegen nicht ableiten, da das Rhodanidanion im Gegensatz zum Fluorid- oder Oxidanion kein kugelförmiges, schwer polarisierbares Ion, sondern ein langgestrecktes Rotationsellipsoid darstellt, dessen beide Enden sich aber mit Röntgen- oder Neutronenbeugungsmethoden eindeutig festlegen lassen. Die Orientierung des Thiocyanations wird dabei von den vorhandenen Metallkationen bestimmt.

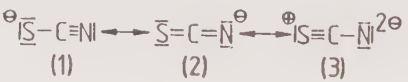
Eine Umkehrung der Koordination des SCN^- ist in der Reihe Zn-Cd-Hg zu erwarten (1). Während nach dem PEARSON-Konzept die harte Säure Zn^{2+} ausschließlich an das "harte Ende" Stickstoff koordiniert, ist das Anion beim Hg^{2+} ausschließlich über den "weichen Schwefel" gebunden (9). Bindungsisomere sind beim Cd^{2+}-Ion zu erwarten, daß als "borderline ion" eine Mittelstellung zwischen den harten und weichen Pearsonsäuren einnimmt (1,9).

Bei ternären Verbindungen des Typs $MM'(SCN)_4$, M=Mg,Ca,Sr,Ba; M´=Zn,Cd,Hg muß jedoch auch der Einfluß des Gegenmetallkations M auf die Koordination des Thiocyanats berücksichtigt werden (10). Zusätzlich ist zur Absättigung der Koordination der Erdalkalikationen ein Einbau von Kristallwasser zu erwarten.

2. Literaturübersicht

2.1 Das Bindungsverhalten von Thiocyanat

Betrachtet man die mesomeren Grenzstrukturen des SCN-Ions,



so ist sofort ersichtlich, daß das Ion als einzähniger Ligand sowohl Metall-S- als auch Metall-N-Bindungen eingehen kann. Die Grenzstruktur (3) ist wegen der zusätzlichen Ladungstrennung äußerst unwahrscheinlich, dennoch gibt JONES für diese nach grober Abschätzung eine Wahrscheinlichkeit von 17% an, während die Grenzstruktur (2) nur zu 12% verwirklicht sein soll (11).

Die von WAGNER auf der Basis von π-Elektronen mit der MO-Methode berechnete Verteilung der Partialladungen in Tabelle 2.1 macht darüber hinaus deutlich, daß das Rhodanidion auch als verbrückender Ligand wirken kann. Zum Vergleich sind die Partialladungen der Cyanat- und Selenocyanationen aufgeführt.

Tab.2.1 Partialladungen der OCN-, SCN- und SeCN-Ionen nach WAGNER (12)

XCN	Q_X	Q_C	Q_N
SCN	-0,71	+0,19	-0,48
SeCN	-0,84	+0,23	-0,39
OCN	-0,18	-0,04	-0,77

Die Ladungsverteilungen der Thiocyanat- und Selenocyanationen unterscheiden sich nur wenig voneinander. Das Koordinationsverhalten beider Pseudohalogenidionen sollte daher sehr ähnlich sein. Im Unterschied dazu ist beim Cyanation die Ladungsdichte zum Stickstoff hin verschoben. Wechselwirkungen zu Metallzentren sollten hier bevorzugt über Sickstoff erfolgen (114).

Eine Diskussion des Bindungsverhaltens allein auf der Basis der Verteilung der Partialladungen ist jedoch problematisch, da verschiedene Berechnungsmethoden zum Teil erheblich unterschiedliche Werte ergeben (13,14).

Berücksichtigt man die Möglichkeit verbrückter Komplexe an verschiedenen Metallzentren, so sind eine Vielzahl von Strukturisomeren des SCN-Ions möglich. In Abbildung 1 sind einige Verknüpfungsmöglichkeiten des Thiocyanations zusammengestellt, die bei Strukturbestimmungen beobachtet bzw. aus spektroskopischen Untersuchungen postuliert werden.

Abb.1 Koordinationsmöglichkeiten des SCN-Ions

Bindungsart	Beispiel	Literatur
I M—SCN	$Hg(SCN)_2$	15
II M—NCS	$Zn(NCS)_2(ani)_2$	16
III.1a M—SCN—M	$Ni(NCS)_2(NH_3)_3$	17

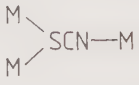
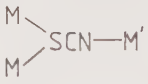
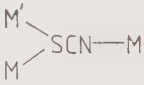
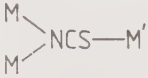
Bindungsart	Beispiel	Literatur
III.1b	$BaZn(NCS)_4*7H_2O$	90
III.2a 	$Ag(NCS)(PPr_3)$	18
III.2b 	$Hg_2Co(NCS)_5*C_6H_6$	19
III.2c 	$CuHg(SCN)_4$	20
III.2d 	$Ba_2Cd(SCN)_6*7H_2O$	85
III.3	$Pb(SCN)_2$	21
III.4a	$K_2Pd(SCN)_4$	22
III.4b	$[(Me_2SnNCS)_2O]_2$	23
III.5	$K_2Cd(SCN)_4*2H_2O$	33
IV	-	24

Abb.1 Koordinationsmöglichkeiten des SCN-Ions

Bedingt durch diese Vielfalt haben sich Strukturvorhersagen als schwierig erwiesen. Darüber hinaus wird auch die Möglichkeit von π-gebundenem Thiocyanat diskutiert. Dieser den Ethylenkomplexen analoge Typ soll als Zwischenstufe bei der

Isomerisierung von Isothiocyanato- in Thiocyanatokomplexen auftreten (24).

2.2 Erdalkalithiocyanate

Die Erdalkalithiocyanate treten ausnahmslos in hydratisierter Form auf :

$Mg(NCS)_2*4H_2O$
$Ca(NCS)_2*4H_2O$
$Sr(NCS)_2*3H_2O$
$Ba(NCS)_2*3H_2O$

Tab.2.2 Erdalkalithiocyanate

Während vom Calcium- und Strontiumsalz nur spektroskopische Untersuchungen vorliegen (25), sind die Kristallstrukturen von $Mg(NCS)_2*4H_2O$ und $Ba(NCS)_2*3H_2O$ bekannt (26,27).

Tab.2.3 Kristalldaten von	$Mg(NCS)_2*4H_2O$	$Ba(NCS)_2*3H_2O$
Raumgruppe	$P\ 2_1/a$	C 2/m
Gitterkonst.(pm,°)	a = 748,8(2)	a = 1598,1(1)
	b = 903,0(2)	b = 444,1(1)
	c = 786,9(2)	c = 1333,3(1)
	ß = 113,61(1)	ß = 104,65(1)
Vol. d. Elementarzelle(pm^3)	$V = 487,5 \cdot 10^6$	$V = 915,5 \cdot 10^6$
Zahl d. Formeleinheiten	Z = 2	Z = 4

Im Fall des $Mg(NCS)_2*4H_2O$ liegen verzerrt oktaedrische $[Mg(NCS)_2(OH_2)_4]$-Moleküle vor, die untereinander durch drei verschiedene OH...S- und eine OH...O-Brückenbindungen zusammengehalten werden (26). Die Mg-NCS-Gruppen stehen dabei transständig im $[MgN_2O_4]$-Oktaeder, dessen Zentralion im Symmetriezentrum sitzt.

Abstände: Mg-N 210 pm; Mg-O 205, 213 pm

Eine frühere Strukturuntersuchung des Bariumrhodanids von ZVONKOVA und ZHDANOV beschreibt das Salz als Dihydrat (28). MEREITER et al. konnten dagegen zeigen, daß es sich um ein Trihydrat handelt (27). Das Barium ist verzerrt tricapped trigonal prismatisch von 4 N- und 1 S-Atom der Thiocyanationen, sowie 4 Sauerstoffatomen des Kristallwassers umgeben. Dabei werden Ketten längs der b-Achse ausgebildet, die als $^1_\infty[BaN_{4/2}O_{2/2}O_2S]$-Baugruppen beschrieben werden können. Diese Einzelketten sind durch verbrückende SCN-Gruppen eines III.2d ähnlichen Typs (s.2.1) zu Doppelketten verknüpft, die untereinander nur über S...HO-Brückenbindungen zusammengehalten werden.

Abstände: Ba-S 339 pm; Ba-N 290, 291 pm; Ba-O 271...289 pm

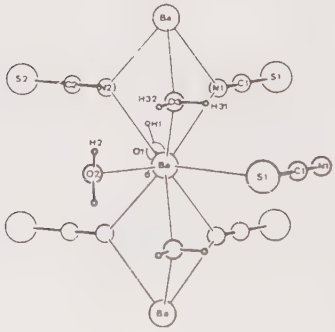


Abb. 2
$^1_\infty[BaN_{4/2}O_{2/2}O_2S]$-Baugruppe im $Ba(NCS)_2*3H_2O$ (27)

2.3 Thiocyanate der d^{10}-Metalle

2.3.1 Zinkthiocyanat

Im Gegensatz zu den Erdalkalithiocyanaten tritt Zinkrhodanid ebenso wie Cadmium- und Quecksilberthiocyanat als wasserfreies Salz auf. Untersuchungen mit Blei- und Zinn-dotiertem $Zn(NCS)_2$ haben die Vermutung nahegelegt, daß zwei unterschiedliche Modifikationen existieren (29). Eine Pb-dotierte blauleuchtende Substanz wird als α-Zinkrhodanid, eine grün luminiszierende als ß-Form bezeichnet. Diese soll in Kontakt mit der Mutterlauge in die α-Form übergehen (29). ASLANOV et al. haben eine Röntgenstrukturanalyse des ß-$Zn(NCS)_2$ auf der Basis photographischer Intensitätsbestimmung durchgeführt (30).

Tab.2.4 Kristalldaten von ß-$Zn(NCS)_2$

Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten (pm,°)	a = 779,4(3)
	b = 1080,3(3)
	c = 770,9(3)
	α = 113,25(4)
	ß = 92,79(3)
	γ = 103,40(4)
Zahl d. Formeleinheiten	Z = 4

In der Kristallstruktur des ß-Zinkthiocyanats liegen nur verbrückende Rhodanidionen vor, wobei eines der kristallographisch verschiedenen Zinkionen verzerrt tetraedrisch von Stickstoff, ein zweites tetraedrisch von Schwefel umgeben ist.

Abstände: Zn-N 194...198 pm
Zn-S 235 pm
Winkel: N-Zn-N 106,5...113,7°
S-Zn-S 104,8...114,4°

Eine Strukturbestimmung des α-Zinkrhodanids liegt nicht vor.

Ein Vergleich der Pulverdaten des bei der Präparation der Thiocyanatozinkate anfallenden Zinkrhodanids ergab eine relativ gute Übereinstimmung mit den Werten, die HERNANDEZ et al. mit den Gitterkonstanten a = 763,5 und c = 1430,4 pm tetragonal indiziert angeben (31). Die von KYNEV und DAFINOVA für das α-Zinkthiocyanat veröffentlichen θ-Werte (29) weichen dagegen von den beobachteten etwas stärker ab (s.6.8).

2.3.2 Cadmiumthiocyanat

Über die Kristallstruktur des wasserfrei kristallisierenden Cadmiumrhodanids liegen zwei Arbeiten vor, die die gleiche

Struktur in verschieden aufgestellten monoklinen Zellen beschreiben (32,86).

Tab.2.5 Kristalldaten von $Cd(NCS)_2$

	Lit. 32	Lit. 86
Raumgruppe	P $2_1/n$	P $2_1/c$
Gitterkonstanten (pm,°)	a = 739(1)	a = 586,6(1)
	b = 1310(2)	b = 1309,4(2)
	c = 586(1)	c = 749,2(2)
	ß = 112,1(3)	ß = 114,23(2)
Vol. d. Elementarzelle(pm^3)	$V = 525,2 \cdot 10^6$	$V = 524,7 \cdot 10^6$
Zahl d. Formeleinheiten	Z = 4	Z = 4

Das Cadmiumion ist in der Kristallstruktur des $Cd(NCS)_2$ verzerrt oktaedrisch von 4 Schwefelatomen und 2 Stickstoffatomen der SCN-Gruppen in Transstellung umgeben. Zwei Oktaeder sind über eine gemeinsame Kante (S-S) zu dimeren Einheiten verknüpft, diese wiederum über zwei Oktaederecken untereinander verbunden. Insgesamt resultiert ein dreidimensionaler Aufbau $^3_\infty[CdS_{4/2}N_2]$. Dabei stellen die SCN-Ionen verbrückende Gruppen des Typs III.5 dar, bei dem der Schwefel aber dreifach koordiniert ist.

Abstände: Cd-S 277 pm

Cd-N 224, 225 pm

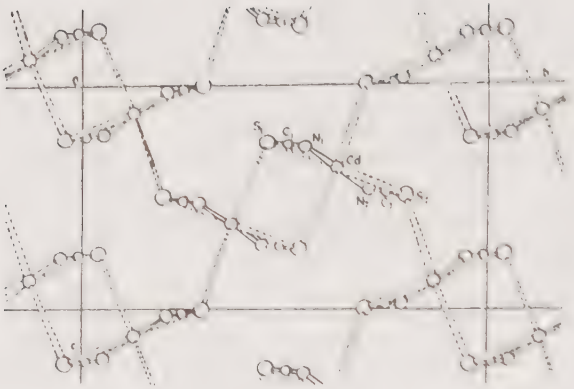


Abb.3 Struktur von Cadmiumthiocyanat (86)

Projektion in die bc-Ebene

2.3.3 Quecksilberthiocyanat

Die Kristallstruktur des Quecksilberrhodanids ist schon seit längerem bekannt (15).

Tab.2.6 Kristalldaten von $Hg(SCN)_2$

Raumgruppe	C 2/m
Gitterkonstanten (pm,°)	a = 1087,8(8)
	b = 404,2(4)
	c = 643,5(6)
	β = 95,28(2)
Vol. d. Elementarzelle (pm^3)	$V = 281,7 \cdot 10^6$
Zahl d. Formeleinheiten	Z = 2

Im Quecksilberthiocyanat ist das Hg^{2+}-Ion diagonal von zwei koplanaren SCN-Gruppen umgeben, weitere schwächere Wechselwirkungen mit 4 Stickstoffatomen ergeben insgesamt eine verzerrt oktaedrische Umgebung.
Abstände: Hg-S 238 pm; Hg-N 281 pm

2.4 Thiocyanatometallate

2.4.1 Thiocyanatozinkate

Während Alkali- und Erdalkalithiocyanato-zinkat-Verbindungen analytisch und IR-spektroskopisch sehr genau untersucht wurden sind (34-38), existieren nur wenige Strukturuntersuchungen dieser Spezies. In Tabelle 2.7 sind einige untersuchte Thiocyanatozinkat-Verbindungen zusammengestellt.

Verbindung	Literatur
$NaZn(NCS)_3*H_2O$	34 38
$KZn(NCS)_3*3H_2O$	34 38
$CsZn(NCS)_3*H_2O$	34
$(NH_4)_2Zn(NCS)_4*3H_2O$	35
$Na_2Zn(NCS)_4*3H_2O$	35
$K_2Zn(NCS)_4*3H_2O$	35
$MgZn(NCS)_4*4H_2O$	37
$CaZn(NCS)_4*4H_2O$	37

Tab.2.7 Einige in der Literatur beschriebene Thiocyanatozinkate

Fortsetzung Tab.2.7

Verbindung	Literatur
$SrZn(NCS)_4*3H_2O$	37
$BaZn(NCS)_4*2H_2O$	34
$BaZn(NCS)_4*H_2O$	37
$Ba_2Zn(NCS)_6*2H_2O$	36,37

Bei den Trithiocyanato-zinkaten werden dimere, tetraedrische Baugruppen postuliert (34,38):

In Tabelle 2.8 sind strukturell untersuchte Alkalithiocyanato-zinkat-Verbindungen zusammengestellt. Erdalkaliverbindungen wurden strukturell nicht charakterisiert.

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonst.(pm)	Lit.
$K_2Zn(NCS)_4*3H_2O$	$P\ 2_12_12$	a = 1110	40
		b = 1300	
		c = 541	
$Rb_2Zn(NCS)_4*4H_2O$	$P\ 2_12_12$	a = 1156	41
		b = 1309	
		c = 540	
$Cs_2Zn(NCS)_4*H_2O$	$I\ \bar{4}3m$	a = 970	41

Tab.2.8 Strukturell untersuchte Alkalithiocyanato-zinkate

Weiterhin liegen einige Strukturuntersuchungen von Zinkthiocyanat-Adduktverbindungen mit organischen Basen vor.

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonst.(pm,°)	Lit.
$Zn(NCS)_2(N_2H_4)_2$	P $2_1/a$	a = 714,1	42
		b = 1457,6	
		c = 421,4	
		ß = 105,30	
$Zn(NCS)_2(ani)_2$	I ma2	a = 1456	16
		b = 910	
		c = 1270	
[Zn(NCS)(tren)]SCN	P bca	a = 1288,8(2)	43
		b = 1646,6(3)	
		c = 1363,3(2)	
$Zn(NCS)_2(dena)*2H_2O$	P $\bar{1}$	a = 762,6(7)	44
		b = 1199,8(10)	
		c = 948,6(8)	
		∝ = 98,7(1)	
		ß = 123,7(1)	
		ɣ = 97,2(1)	
$Cd(tu)_4Zn(NCS)_4$	I $\bar{4}$	a = 1720,7	45
		c = 416	

Tab.2.9 Strukturell untersuchte Zinkthiocyanatverbindungen mit organischen Liganden

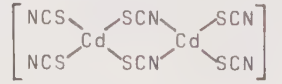
2.4.2 Thiocyanatocadmate

Ähnlich den Alkali- und Erdalkalithiocyanato-zinkaten, sind die homologen Cadmate analytisch und spektroskopisch untersucht worden. Tabelle 2.10 zeigt einige in der Literatur beschriebene Tri-, Tetra- und Hexathiocyanato-cadmate.

Verbindung	Literatur
$NaCd(SCN)_3 * H_2O$	46
$KCd(SCN)_3 * 2H_2O$	46
$CsCd(SCN)_3$	46
$NH_4Cd(SCN)_3$	46
$MgCd(SCN)_4 * 4H_2O$	37
$CaCd(SCN)_4 * 4H_2O$	37
$SrCd(SCN)_4 * 3H_2O$	37
$BaCd(SCN)_4 * H_2O$	37
$BaCd(SCN)_4 * 4H_2O$	46
$Ba_2Cd(SCN)_6 * 4H_2O$	46

Tab.2.10 Einige in der Literatur beschriebene Alkali- und Erdalkalithiocyanato-cadmate

Analog den Trithiocyanato-zinkaten werden bei den Cadmaten ebenfalls dimere, tretraedrische Baugruppen vermutet (46):



THIELE und MESSER konnten in der Kristallstruktur des

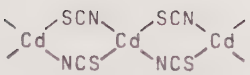
$RbCd(SCN)_3$  -Bänder nachweisen, die durch Koordination einer dritten SCN-Gruppe $^2_\infty[CdS_{4/2}N_{2/2}]$-Oktaederschichten ausbilden (48).

Tabelle 2.11 zeigt einige strukturell aufgeklärte Thiocyanatocadmate

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonst.(pm,°)	Lit.
$K_2Cd(SCN)_4*2H_2O$	C 2/c	a = 1296	49
		b = 571	
		c = 1885	
		ß = 97,5	
$RbCd(SCN)_3$	P $2_1/n$	a = 571,20(12)	48
		b = 1319,44(22)	
		c = 1268,28(20)	
		ß = 94,20(5)	
$CsCd(SCN)_3$	P $2_1/n$	a = 1081,08(25)	48
		b = 722,37(18)	
		c = 1239,01(28)	
		ß = 90,37(6)	
$HgCd(NCS)_4$	I $\bar{4}$	a = 1148	50
		c = 433	
$ZnCd(SCN)_4$	I $\bar{4}$	a = 1110,29(2)	90
		c = 444,36(2)	
$CoCd(SCN)_4$	I $\bar{4}$	a = 1117	51
		c = 433	

Tab.2.11 Strukturell aufgeklärte Thiocyanato-cadmate

Fortsetzung Tab.2.11

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonst.(pm,°)	Lit.
$FeCd(SCN)_4$	I $\bar{4}$	a = 1126 c = 425	51
$MnCd(SCN)_4$	I $\bar{4}$	a = 1136 c = 420	51

Die Salze der Reihe $MCd(SCN)_4$ mit M = Zn,Co,Fe,Mn sind isotyp zum $CoHg(SCN)_4$, dessen Struktur von JEFFREY und ROSE aufgeklärt worden ist (51,52).

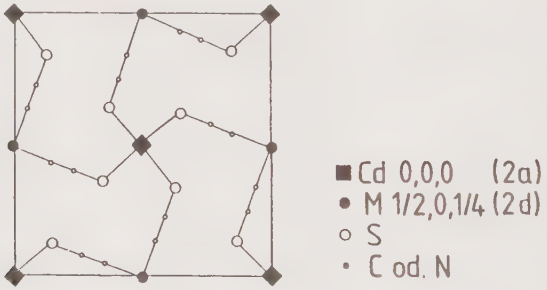


Abb.4 Projektion der Elementarzelle von $MCd(SCN)_4$ (51), M = Zn,Co,Fe,Mn längs c

Bei den Cadmaten der Übergangsmetalle sind die Cd-Ionen tetraedrisch von den Schwefelatomen, die Gegenmetallkationen ebenfalls tetraedrisch von den Stickstoffatomen der SCN-Gruppen umgeben. In der Verbindung $HgCd(NCS)_4$ sitzt das Cd-Ion auf der Lage 2d, das Quecksilberkation auf der ursprünglichen Cadmiumlage 2a, sodaß hier eine teraedrische Umgebung des Queck-

silbers durch die Schwefelatome, sowie der Cadmiumionen durch die Stickstoffatome resultiert. Diese Verbindung könnte gleichfalls als Cadmium-tetrathiocyanato-mercurat aufgefaßt werden, soll aber schon hier Erwähnung finden. Zusammen mit dem Di-(3-aminopropyl)amin-diisothiocyanato-cadmium(II) stellt die Verbindung $HgCd(NCS)_4$ einen der Fälle dar, bei dem Cadmium ausschließlich über Stickstoff koordiniert ist (50,53)

Ausgeprägte Bindungsisomerien konnten beim Cäsium- und Rubidium-trithiocyanato-cadmat sowie beim $K_2Cd(NCS)_4*2H_2O$ strukturell nachgewiesen werden (48,49).

2.4.3 Thiocyanatomercurate

Alkali- und Erdalkali-thiocyanato-mercurate wurden teilweise schon Anfang dieses Jahrhunderts analytisch untersucht.

Tab.2.12 Analytisch untersuchte Alkali- und Erdalkali-thiocyanato-mercurate

Verbindung	Literatur
$Na_2Hg(SCN)_4$	54
$K_2Hg(SCN)_4$	54
$MgHg(SCN)_4$	55,56
$CaHg(SCN)_4$	56
$SrHg(SCN)_4$	56
$BaHg(SCN)_4$	56

Umfangreiche Strukturuntersuchungen an hydratisierten Erdalkali-thiocyanato-mercuraten wurden von BRODERSEN und HUMMEL (57-59,117), Untersuchungen an Alkalithiocyanatomercuraten von LARBOT und BEAUCHAMP (60) sowie von THIELE und MESSER (61) vorgenommen.

Tab.2.13 Strukturell untersuchte Erdalkali-tetrathiocyanatomercurate

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonst.(pm,°)	Lit.
$MgHg(SCN)_4*2H_2O$	C 2/c	a = 1335,1(6)	57
		b = 531,6(5)	
		c = 1867,0(14)	
		ß = 92,3(1)	
$CaHg(SCN)_4*2H_2O$	C 2/c	a = 1335(5)	58
		b = 530(2)	
		c = 1883(7)	
		ß = 92,1(3)	
$CaHg(SCN)_4*3H_2O$	P 2_1/c	a = 946,9(4)	58
		b = 2278,1(5)	
		c = 658,7(4)	
		ß = 93,6(3)	
$SrHg(SCN)_4*3H_2O$	P cca	a = 1947,6(7)	59
		b = 815,0(1)	
		c = 899,1(3)	

Zusammenfassend sei erwähnt, daß das Thiocyanation ausschließlich über Schwefel an Quecksilber koordiniert ist. Bei den

Alkaliverbindungen sind digonale Hg-SCN-Gruppen ausgebildet. Durch Erweiterung der Koordination können verzerrte Tetraeder und extrem verzerrte Oktaeder konstruiert werden (61). Bei den Erdalkali-tetrathiocyanato-mercuraten treten mehr oder weniger verzerrte $Hg(SCN)_4^{2-}$ -Tetraeder auf, wobei die Rhodanidanionen eine verbrückende Funktion zum Gegenmetallkation ausüben. Die Koordinationszahlen der Erdalkalikationen steigen dabei von 6 beim Magnesium- auf 9 beim Strontiumsalz (57-59).

Abstände: Hg-S 249...261 pm; Winkel: S-Hg-S 70,9...147,6°

Tab.2.14 Koordinationspolyeder der Erdalkalikationen und Baugruppen in den Tetrathiocyanato-mercuraten

Verbindung	Polyeder	Baugruppen
$MgHg(SCN)_4*2H_2O$	Oktaeder	isolierte $[MgN_4O_2]$-Oktaeder
$CaHg(SCN)_4*2H_2O$	Oktaeder	isolierte $[CaN_4O_2]$-Oktaeder
$CaHg(SCN)_4*3H_2O$	bicapped trig. Prisma	$[CaN_4O_2O_{2/2}]_2$-Dimere
$SrHg(SCN)_4*3H_2O$	tricapped trig. Prisma	$^1_\infty[SrN_4O_{4/2}O]$ -Ketten

Im Gegensatz zu den Zinkaten oder Cadmaten zeigt sich bei den Thiocyanatomercuraten deutlich, daß wesentlich umfangreicheres Untersuchungsmaterial vorliegt. Auf eine weitere Auflistung strukturell untersuchter Verbindungen wurde deshalb verzichtet.

2.5 Gemischte Thiocyanato-halogeno-d^{10}-metallate

Untersuchungen über die Bildung von gemischten Thiocyanato-halogeno-komplexen mit d^{10}-Metallen wurden schon relativ früh durchgeführt (62). So konnten gemischte Komplexe des Typs $M'[M''(SCN)_2X]$ und $M'_2[M''(SCN)_2X_2]$ mit M' = K,NH_4; M'' = Cd,Hg; X = Cl,Br,I erhalten werden (62). Analoge Zinkate wurden später ebenfalls synthetisiert (63). Für Cadmium und Quecksilber sind auch Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[M(en)_2][M'(SCN)I_3]$ mit M = Cd,Hg; M' = Ni,Cu dargestellt worden (64). Strukturelle Einzelheiten dieser Spezies sind jedoch unbekannt. TSINTSADZE führte IR-spektroskopische Untersuchungen an Verbindungen der Reihe $K_2[Cd(SCN)_2Cl_2]$, $K_2[Cd(SCN)_2Br_2]*3H_2O$ und $K_2[Cd(SCN)_2I_2]$ durch (65). Unvollständige Strukturuntersuchungen gibt es auch von einigen Thiocyanato-monohalogenid-salzen des Quecksilbers (66).

Weiterhin ist erwähnenswert, daß auch gemischte Thiocyanato-pseudohalogeno-d^{10}-metallate bekannt sind. Als Beispiele seien $K_2Zn(NCS)_2(NCSe)_2*4diox$ (63), $K_4Cd(SCN)_2(SeCN)_4*0,5ace$ (67) und $K_2Hg(SCN)_2(SeCN)_2$ (63) genannt.

2.6 Allgemeines

2.6.1 Elektronenkonfiguration und Hybridorbitalbildung der Zn^{2+}-, Cd^{2+}- und Hg^{2+}-Kationen

Die zweiwertigen Metallkationen der Nebengruppe IIb haben mit der Elektronenkonfiguration nd^{10} (n = 3,4,5) eine stabile, vollbesetzte Elektronenschale. Bedingt durch die Zunahme der Ionenradien ($r_{Zn}2+$ = 74 pm, $r_{Cd}2+$ = 97 pm, $r_{Hg}2+$ = 110 pm) (87), nehmen die Ionenpotentiale (q/r) ab. Während beim Zink bevorzugt tetraedrische, beim Cadmium bevorzugt oktaedrische Koordination ausgebildet wird, tendiert das Hg^{2+}-Kation zu linearen, digonalen Baueinheiten.

Tab.2.15 Promotionsenergien und Elektronenaffinitäten (eV) der Metallkationen der Gruppe IIb (68)

Ion	Prom.energie d^{10}-->d^9s^1	Elektronenaff. d^{10}-->$d^{10}s^1$
Zn^{2+}	9,65	-17,96
Cd^{2+}	10,00	-16,90
Hg^{2+}	5,31	-18,75

Ein Vergleich der Promotionsenergien in Tabelle 2.15 macht deutlich, daß eine Ausbildung von linearen $5d_z2$-6s-Hybridorbitalen beim Quecksilberkation gegenüber den Cadmium- und

Zinkionen bevorzugt ist (68). Die Promotionsenergien dieser Kationen zur Ausbildung der Elektronenkonfiguration $(n-1)d^9ns^1$ (n = 4,5) sind dagegen etwa doppelt so groß wie beim Hg^{2+}, sodaß hier andere Koordinationspolyeder erwartet werden.

Da die Bindungsart eines Metallkations aber auch von der Ligandenstärke abhängt, geht z.B. NYHOLM davon aus, daß bei starken Ligandenfeldern formale Hg^+-Kationen mit der Elektronenkonfiguration $5d^{10}6s^1$ gebildet werden, die über sp^3-Hybridorbitale tetraedrische $Hg(SCN)_4^{2-}$-Einheiten realisieren können (69). Der große negative Wert der Elektronenaffinität des Hg^{2+}-Ions steht dieser Tendenz nicht entgegen. Bei der bevorzugten tetraedrischen Umgebung des Zinks gegenüber der oktaedrischen Cadmiumkoordination sollten dagegen sterische Einflüsse maßgebend beteiligt sein.

2.6.2 HSAB-Konzept und Berechnungen zum Koordinationsverhalten von Thiocyanat an Metallkationen

Nach einer eingehenden Diskussion des von PEARSON aufgestellten Konzepts der bevorzugten Reaktion von harten Säuren mit harten Basen bzw. von weichen Säuren mit weichen Basen (9), wurde versucht, quantitative Beziehungen zur Beschreibung der Säure-Base-Wechselwirkungen aufzustellen. DRAGO und WAYLAND korrelierten die Änderung der Bildungsenthalpie mit Parametern, die die Härte von Säuren und Basen beschreiben (70).

In der Gleichung: $-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B$ stellen die Größen E_A und E_B ein Maß für die Härte von Säure und Base, hervorgerufen durch elektrostatische Wechselwirkungen, dar, während die Werte C_A und C_B den kovalenten Charakter der Bindung zwischen der Säure A und der Base B berücksichtigt (70). Werte für Metallkationen werden explizit jedoch nicht angegeben.

Etwas kompliziertere mathematische Gleichungen, die eine empirische Berechnung der Härte oder Weichheit von Säuren und Basen erlauben, konnte KLOPMAN auf der Basis einer Vielelektronen-Störungstheorie aufstellen (71). In ihnen drücken die Energiewerte $E_m^{\neq}$ und $E_n^{\neq}$ die Härte von Säuren bzw. Basen aus :

$$E_m^{\neq} = IP_m - a^2(IP_m - EA_m) - \frac{x_r(c_r^m)^2}{R_s}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)\left[q_r + 2b^2 x_r (c_r^m)^2\right]$$

$$E_n^{\neq} = IP_n - b^2(IP_n - EA_n) - \frac{x_s(c_s^n)^2}{R_s}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)\left[q_s - 2b^2 x_s (c_s^n)^2\right]$$

IP: Ionisationspotential; EA: Elektronenaffinität

$a^2 = 0{,}75$; $b^2 = 0{,}25$; $x_{r,s} = q_{r,s} - (q_{r,s} - 1)\ 0{,}75$, q: Ionenladung

$R(r,s) = r + 0{,}82$, r: Ionenradius nach PAULING (87)

ε: Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels; $(c_r^m)^2 = (c_s^n)^2 = 1$

Eine harte Säure ist durch einen großen $E_n^{\neq}$-, eine harte Base durch einen kleinen $E_m^{\neq}$-Wert charakterisiert. Da u.a. auch die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels mit eingeht, erlauben die Gleichungen von KLOPMAN auch den Einfluß des Solvens

auf den Säure- oder Basencharakter von Ionen zu berechnen und zu diskutieren (72).

In Tabelle 2.16 sind einige Werte für die in dieser Arbeit interessanten Ionen zusammengestellt, die SINGH et al. mit Hilfe der beschriebenen Gleichungen für wäßriges Medium berechnet haben (73).

Kationen	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}
$E_n^{\neq}$ (eV)	+2,42	+2,33	+2,21	+1,89	-1,29	-2,27	-4,86
SCN^-		M-NCS			M-SCN		
$E_m^{\neq}$ (eV)		-8,10			-5,20		

Tab.2.16 $E_n^{\neq}$- und $E_m^{\neq}$-Werte einiger Ionen in H_2O

Die hohen $E_n^{\neq}$-Werte zeigen, daß die Erdalkalikationen im Vergleich zum Cd^{2+}- oder Hg^{2+}-Kation harte Säuren darstellen, stabile Bindungen zum Thiocyanation somit bevorzugt über den Stickstoff erfolgen, was durch Strukturuntersuchungen bestätigt wurde (26,27,85). Ebenso bildet das Zinkkation ausschließlich Bindungen über Stickstoff zum Rhodanidion aus (40,41,90). Das Hg^{2+}-Ion ist dagegen als weiche Säure nur über Schwefel koordiniert (57-59,61). Beim Cd^{2+}-Kation, als Ion im Übergangsbereich, sind sowohl Bindungen zum Stickstoff als auch zum Schwefel zu erwarten. Die Ausbildung von Bindungsisomeren macht dieses Kation als Zentralion von Thiocyanatokomplexen besonders interessant. Diese Bindungsisomere konnten durch Strukturuntersuchungen bestätigt werden (s.2.4.2).

2.6.3 Das Verhalten von Thiocyanato-metallaten in Lösung

Die Komplexbildungskonstanten für die Gleichgewichte

$$M^{2+} + n\ SCN^- \rightleftharpoons M(SCN)_n^{(2-n)-} \quad M=Zn,Cd,Hg;\ \beta_n = \frac{\left[M(SCN)_n^{(2-n)-}\right]}{\left[M^{2+}\right]\left[SCN^-\right]^n}$$

konnten mit Hilfe polarographischer Methoden für wäßrige Lösungen bei verschiedenen Ionenstärken ermittelt werden (74,75). Dabei zeigte sich, daß die Stabilität der Thiocyanato-d^{10}-metallate, unabhängig von der Ionenstärke, in der Reihe Zn < Cd << Hg zunimmt. In Tabelle 2.17 sind die Ergebnisse bei konstanter Ionenstärke I = 1 M zusammengefaßt.

β_n ($mol^{-n}l^{-n}$)	Zn^{2+}	Lit.	Cd^{2+}	Lit.	Hg^{2+}	Lit.
n = 1	5,10(3)	75	20,5(5)	74	$1,20(9)\cdot10^{9}$	75
n = 2	11,0(6)		97(5)		$7,2(9)\cdot10^{16}$	
n = 3	15,0(3,6)		107(20)		$5,0(1,2)\cdot10^{19}$	
n = 4	32(5)		75(30)		$4,7(3)\cdot10^{21}$	

Tab.2.17 Komplexbildungskonstanten β_n der Thiocyanato-d^{10}-metallate in H_2O (Standardabw. in Klammern)

Auffällig ist der äußerst große Unterschied der Komplexbildungskonstanten zwischen Cd^{2+} und Hg^{2+}. Die Werte für Cd^{2+} und Zn^{2+} zeigen dagegen untereinander keine so gravierenden Abweichungen.

Eine ramanspektroskopische Untersuchung speziell für das

System Cd^{2+}/SCN^- ergab, daß unabhängig vom Konzentrationsverhältnis Cd^{2+}/SCN^- immer nur $Cd(NCS)_2$, jedoch keine höheren Komplexe isoliert werden konnten (76). Dies steht im Einklang mit früheren eigenen Ergebnissen (77).

β_n $(mol^{-n}l^{-n})$	Zn^{2+}	Lit.	Cd^{2+}	Lit.	Hg^{2+}	Lit.
n = 1	24(2)	78	64(1)	79	$2,14(0,37)\cdot10^{9}$	80
n = 2	630(430)		520(30)		$9,85(1,05)\cdot10^{14}$	
n = 3	$1,6(0,3)\cdot10^{5}$		850(90)		$8,93(1,31)\cdot10^{17}$	
n = 4	$7,2(0,6)\cdot10^{6}$		-		$1,84(0,51)\cdot10^{20}$	

Tab.2.18 Komplexbildungskonstanten β_n der Thiocyanato-d^{10}-metallate in DMSO (Standardabw. in Klammern)

Vergleicht man die Komplexbildungskonstanten für wäßrige Systeme mit denen in DMSO, so fällt auf, daß im Falle von Zn^{2+} und Cd^{2+} die Stabilität zunimmt, bei Hg^{2+} etwa gleichbleibt. Eine Erklärung für die Zunahme der Stabilität der Komplexe in DMSO liegt im unterschiedlichen Solvatationsvermögen der Lösungsmittel. Vorausgesetzt die Solvatation des Metallkations ist im aprotischen Lösungsmittel nicht größer als im Wasser, so sind Komplexe, deren Liganden starke Wasserstoffbrücken ausbilden können, im wäßrigen Medium weniger stabil als im aprotischen Lösungsmittel (79).

Eine Zunahme der Stabilität der Komplexanionen beim Übergang vom wäßrigen zum nichtwäßrigen Lösungsmittel wurde auch bei den homologen Selenocyanaten festgestellt (81).

3. Problemstellung

Ausgehend von der präparativen Erschließung der Thiocyanatozinkate der Reihe $MZn(NCS)_4 * nH_2O$ mit M = Mg, n = 6; M = Sr, n = 7; M = Ba, n = 7; sowie der Verbindungen $CaZn_3(NCS)_8 * 12H_2O$ (77), $Ba_2Cd(SCN)_6 * 7H_2O$ und $BaHg(SCN)_4$ soll durch Strukturuntersuchungen die Koordination der d^{10}- und der Erdalkalikationen studiert und damit ein Beitrag zur Strukturchemie dieser Verbindungsklasse geleistet werden.

Das Bindungsverhalten des bivalenten SCN-Ions stand dabei ebenso im Mittelpunkt des Interesses wie die Art des Einbaus der Kristallwassermoleküle, die zur Absättigung der Koordinationssphäre der Erdalkalikationen notwendig scheinen.

Zusätzlich soll die Beschreibung der Verbindungen durch infrarot- und ramanspektroskopische Charakterisierung ergänzt werden.

4. Röntgenographischer Teil

4.1 Vorbemerkung

Von allen präparativ zugänglichen Verbindungen wurde versucht, mit Hilfe des Verfahrens der isothermen Lösungsmittelverdunstung Einkristalle zu züchten. Andere Verfahren wie Hydrothermalsynthese oder Schmelzreaktionen scheiden wegen der Temperaturempfindlichkeit der Thiocyanato-Verbindungen aus. Vom KSCN ist z.B. bekannt, daß sich das Salz bei einer Temperatur überhalb 250°C irreversibel in K_2S und $(CN)_2$ zersetzt (82).

Die Züchtung von Einkristallen gelang bei den Bariumverbindungen der Reihe $BaM(SCN)_4*nH_2O$ mit M = Zn, n =7; M = Hg, n = 0. Ein entsprechendes Cadmat der Zusammensetzung $BaCd(SCN)_4*nH_2O$ konnte nicht isoliert werden. Stattdessen wurden Einkristalle der Verbindung $Ba_2Cd(SCN)_6*7H_2O$ gewonnen.

Bei den Thiocyanato-zinkaten konnten - außer beim erwähnten $BaZn(NCS)_4*7H_2O$ - nur bei der Verbindung $MgZn(NCS)_4*6H_2O$ brauchbare Einkristalle zur röntgenographischen Untersuchung isoliert werden.

Eine vermutete Isotypie der Verbindungen $SrZn(NCS)_4*7H_2O$ und $BaZn(NCS)_4*7H_2O$ konnte mit Hilfe von Pulveraufnahmen nicht bestätigt werden.

Da alle Thiocyanato-d^{10}-metallate mehr oder weniger hygro-

skopische Verbindungen sind, wurden die Einkristalle mit Ausnahme von $BaZn(NCS)_4*7H_2O$ in geschlossenen Lindemannröhrchen vermessen. Hierzu wurden die Kristalle unter getrocknetem Paraffinöl ausgesucht, vorsichtig mit Hilfe eines Quarzglasfadens in die Röhrchen gebracht und diese abgeschmolzen.

4.2 Die Kristalldaten der Verbindung $BaHg(SCN)_4$

Die Verbindung hat die Formelmasse 570,23 und kristallisiert in dünnen Platten. Weißenberg-Aufnahmen ergaben folgende Kristalldaten :

Raumgruppe	F ddd (Nr. 70 der Int. Tables) oder
	F dd2 (Nr. 43 der Int. Tables)
Gitterkonstanten	a = 721(3) pm
	b = 1394(3) pm
	c = 4794(11)pm
Volumen der Elementarzelle	
	$V = 4818 \cdot 10^6$ pm^3
Dichte	$\varrho_o = 3{,}14$ gcm^{-3}

4.3 Die Kristallstruktur von $Ba_2Cd(SCN)_6*7H_2O$

4.3.1 Die Kristalldaten der Verbindung $Ba_2Cd(SCN)_6*7H_2O$

Von der in kompakten, rhombischen Platten kristallisierenden Substanz mit der Formelmasse 861,61 konnten mehrere einkristalline Bruchstücke gewonnen werden. Weißenberg- und Precession-Aufnahmen ergaben dabei folgende Kristalldaten :

Raumgruppe	$P\,2_1/c$ (Nr. 14 der Int. Tables)
Gitterkonstanten*)	a = 943,6(3) pm
	b = 1469,7(6) pm
	c = 1827,1(6) pm
	ß = 109,02(7)°
Volumen der Elementarzelle	
	$V = 2395{,}4 \cdot 10^6$ pm^3
Zahl der Formeleinheiten	Z = 4
Dichten	ϱ_o = 2,40 gcm^{-3}
	ϱ_c = 2,38 gcm^{-3}

*) Gitterkonstanten aus der Verfeinerung 25 hoch indizierter Reflexe der Diffraktometermessung

4.3.2 Erstellen des Datensatzes

Zur Erstellung eines Datensatzes wurde eine Messung der Reflexintensitäten auf einem Vierkreisdiffraktometer ($\lambda Ag_{K\alpha}$ = 55,83 pm) im Winkelbereich $2° \leqslant \theta \leqslant 18°$ im ω-Scan-modus mit einer Meßgeschwindigkeit von 0,15 grad·sec^{-1} vor genommen. Daraus ergab sich ein Satz von 5721 symmetrieabhängigen Reflexen. Drei Standardreflexe (8 0 0, 0 8 0, 0 0 8), die während der Messung periodisch beobachtet wurden, blieben im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant. Der lineare Absorptionskoeffizient $\mu(Ag_{K\alpha})$ betrug 22,4 cm^{-1}.

Die Reflexe wurden nach LPG-Korrektur zu einem Datensatz von 1350 symmetrieunabhängigen Reflexen gemittelt. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. Der Konsistenzfaktor für äquivalente Reflexe betrug dabei : R_{int} = 0,025

4.3.3 Modellfindung und Strukturverfeinerung

Die Lagen der Ba- und Cd-Atome konnten durch eine dreidimensionale Patterson-Synthese ermittelt werden. Fourier- bzw. Differenzen-Fourier-Synthesen ergaben die restlichen Atomlagen, wobei Wasserstoffatome nicht lokalisiert wurden.

Für die Ba-, Cd- und S-Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt, alle anderen Atome behielten iso-

trope Temperaturfaktoren, um ein günstigeres Reflex/Parameter-Verhältnis (R/P = 8,3) zu gewährleisten. 163 Parameter wurden nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate blockdiagonal verfeinert, wobei sich ein R-Wert von 0,035 ergab. Nach Einführung eines Wichtungsschemas $w = 1.515(\sigma^2(F) + 1218 \cdot 10^{-6} F^2)^{-1}$ konvergierte der R_w-Wert gegen 0,050.

Die zur Berechnung der Atomformfaktoren benötigten Koeffizienten sind den International Tables (83) entnommen. Zur Strukturlösung stand das Programm SHELX 76 zur Verfügung (84).

Tab. 4.1 Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten bzw. isotropen Temperaturfaktoren ($10^4 pm^2$)

$U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \bar{a}_j$

Cadmium besetzt die Lagen 2c und 2b ($\bar{1}$), alle anderen Atome die Punktlage 4e (1). Standardabweichungen in Klammern :

Atom	x	y	z	U_{eq} bzw. U_{iso}
Ba 1	0,6185(1)	0,1435(1)	0,7210(1)	0,0379(11)
Ba 2	0,3008(1)	0,1578(1)	0,2606(1)	0,0329(10)
Cd 1	0,0	0,5	0,0	0,0392(18)
Cd 2	0,5	0,5	0,5	0,0338(17)
S 1	0,7119(4)	0,4740(3)	0,9976(2)	0,0487(37)
S 2	0,7016(4)	0,6230(2)	0,4868(2)	0,0436(34)

S 3	0,0378(5)	0,3195(2)	0,0288(3)	0,0459(34)
S 4	0,6874(4)	0,3596(2)	0,4917(2)	0,0429(35)
S 5	0,9117(4)	0,4615(2)	0,8482(2)	0,0417(36)
S 6	0,6362(4)	0,5036(2)	0,6538(2)	0,0543(35)
C 1	0,6022(13)	0,4743(7)	0,9073(8)	0,0284(19)
C 2	0,1396(14)	0,4189(8)	0,4564(8)	0,0381(20)
C 3	0,1954(13)	0,3163(7)	0,1038(8)	0,0261(18)
C 4	0,4048(15)	0,6846(8)	0,5918(8)	0,0358(20)
C 5	0,9388(14)	0,5092(7)	0,1788(9)	0,0307(19)
C 6	0,4034(13)	0,5954(7)	0,3159(8)	0,0281(18)
N 1	0,4760(12)	0,5240(6)	0,1582(7)	0,0294(17)
N 2	0,0330(15)	0,4493(7)	0,4110(8)	0,0570(21)
N 3	0,3053(13)	0,3126(7)	0,1569(7)	0,0375(18)
N 4	0,5283(14)	o,2180(7)	0,8479(8)	0,0484(20)
N 5	0,8409(15)	0,4843(8)	0,1919(9)	0,0555(20)
N 6	0,5622(13)	0,3362(5)	0,7053(7)	0,0365(18)
O 1	0,7204(14)	0,8284(7)	0,5960(8)	0,0721(20)
O 2	0,7281(10)	0,4944(5)	0,3357(6)	0,0369(15)
O 3	0,8721(12)	0,2743(6)	0,3285(7)	0,0599(19)
O 4	0,0161(14)	0,3648(7)	0,6611(7)	0,0637(19)
O 5	0,5298(19)	0,1769(10)	0,5695(10)	0,1231(24)
O 6	0,1347(13)	0,1844(6)	0,7707(7)	0,0574(18)
O 7	0,8288(18)	0,2139(11)	0,6483(11)	0,1470(25)

4.3.4 Strukturbeschreibung und Diskussion

In der Kristallstruktur von $Ba_2Cd(SCN)_6*7H_2O$ (85) liegen die Cd-Atome auf den speziellen Punktlagen 2b und 2c mit der Lagesymmetrie $\bar{1}$ und sind verzerrt oktaedrisch durch je 6 Schwefelatome der SCN-Gruppen koordiniert. Dies ist umso erstaunlicher, als bei den meisten Cadmiumthiocyanat-Verbindungen sowohl Cd-N- als auch Cd-S-Bindungsisomere vorliegen (1).

In Tabelle 4.2 sind die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel der Umgebung der beiden, kristallographisch unabhängigen Cd-Atome sowie der SCN-Gruppen wiedergegeben.

Tab. 4.2 Abstände und Winkel der Cd-Umgebung und SCN-Gruppen in pm bzw. Grad (Standardabweichungen in Klammern)*)

Cd-Umgebung

Cd1 - S1	273(1) 2x	Cd2 - S2	269(1) 2x
- S3	271(1) 2x	- S4	275(1) 2x
- S5	268(1) 2x	- S6	268(1) 2x
Cd1 - S1 - C1	108,4(3) 2x	Cd2 - S2 - C2	102,6(4) 2x
- S3 - C3	102,4(4) 2x	- S4 - C4	101,2(4) 2x
- S5 - C5	103,9(5) 2x	- S6 - C6	104,6(5) 2x
$S1^{II}$ - Cd1 - $S1^{I}$	180,0(2)	$S2^{II}$ - Cd2 - $S2^{I}$	180,0(2)
$S1^{I}$ - Cd1 - $S3^{I}$	86,2(1)	$S2^{I}$ - Cd2 - $S4^{I}$	90,7(1)

*) Symmetrie : I x, y, z ; II -x, -y, -z

$S1^{II}$ - Cd1 - $S3^{I}$	93,8(1)	$S2^{I}$ - Cd2 - $S4^{II}$	89,3(1)
$S1^{I}$ - Cd1 - $S5^{I}$	89,0(1)	$S2^{I}$ - Cd2 - $S6^{I}$	88,2(1)
$S1^{II}$ - Cd1 - $S5^{I}$	91,0(1)	$S2^{II}$ - Cd2 - $S6^{I}$	91,8(1)
$S3^{II}$ - Cd1 - $S3^{I}$	180,0(2)	$S4^{II}$ - Cd2 - $S4^{I}$	180,0(2)
$S3^{I}$ - Cd1 - $S5^{I}$	88,3(1)	$S4^{I}$ - Cd2 - $S6^{I}$	88,2(1)
$S3^{II}$ - Cd1 - $S5^{I}$	91,7(1)	$S4^{II}$ - Cd2 - $S6^{I}$	91,8(1)
$S5^{II}$ - Cd1 - $S5^{I}$	180,0(2)	$S6^{II}$ - Cd2 - $S6^{I}$	180,0(2)

SCN-Gruppen

	S-C	C-N	S-C-N
SCN 1	164(1)	118(2)	178,8(9)
SCN 2	164(1)	116(2)	173,9(11)
SCN 3	166(1)	117(2)	178,8(10)
SCN 4	163(1)	118(2)	180,0(20)
SCN 5	170(1)	109(1)	173,9(13)
SCN 6	164(1)	116(1)	176,9(8)

Die Abweichungen von der exakten Oktaedersymmetrie sind relativ gering. Dies gilt sowohl für die Cd-S-Abstände (268 - 275 pm) als auch für die S-Cd-S-Winkel (86,2°- 93,8°).

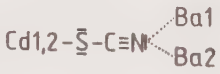
Die Cd-S-Bindungen sind etwas kürzer als die Summe der Ionenradien nach PAULING (281 pm) es erwarten läßt (87). Die Bindungen zwischen Cadmium und Schwefel besitzen daher überwiegend kovalenten Charakter. Ähnliche Verhältnisse liegen auch im $Cd(SCN)_2$ vor (86).

Die Winkel Cd-S-C (101,2°-108,4°) weisen auf sp^3-hybridisierte Schwefelatome in den Rhodanidanionen hin.

Die SCN-Gruppen sind als nahezu linear anzusehen. Nur die Rhodanid-Gruppen 2 und 5 weichen mit S-C-N-Winkeln von etwa 174° von der Linearität etwas ab.

Die Bindungsverhältnisse in den Thiocyanat-Gruppen selbst lassen sich am besten mit einer C≡N-Dreifach- neben einer S-C-Einfachbindung mit Doppelbindungsanteil beschreiben, wobei dieser bei der SCN4-Gruppe am deutlichsten ausgeprägt ist.

Mit Ausnahme der SCN2-Gruppe sind alle Thiocyanat-Gruppen in folgender Weise end-to-end verknüpft :



In Tabelle 4.3 sind die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel der Umgebung der beiden Ba-Atome zusammengestellt.

Tab. 4.3 Abstände und Winkel der Ba-Atome in pm bzw. Grad (Standardabweichungen in Klammern)

Ba1-Umgebung		Ba2-Umgebung	
Ba1 - O2	286(1)	Ba2 - O1	271(1)
- O3	283(1)	- O2	293(1)
- O5	266(2)	- O4	273(1)
- O7	291(1)	- O6	284(1)

Ba1	- N1	286(1)	Ba2	- N1	291(1)
	- N3	288(1)		- N3	297(1)
	- N4	293(1)		- N4	287(1)
	- N5	299(1)		- N5	313(1)
	- N6	288(1)		- N6	296(1)
Ba1	- N1 - C1	118,7(7)	Ba2	- N1 - C1	137,6(7)
	- N3 - C3	147,6(9)		- N3 - C3	111,9(8)
	- N4 - C4	112,2(8)		- N4 - C4	148,9(9)
	- N5 - C5	160,8(10)		- N5 - C5	104,9(9)
	- N6 - C6	145,3(7)		- N6 - C6	116,3(7)

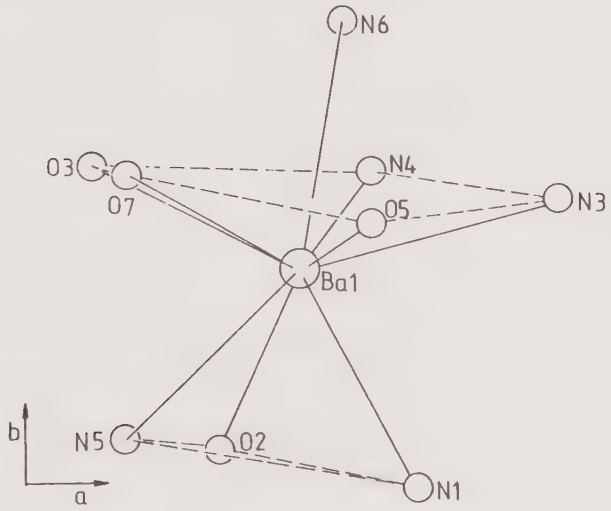


Abb.5 Umgebung von Ba1 (Projektion auf die ab-Ebene)

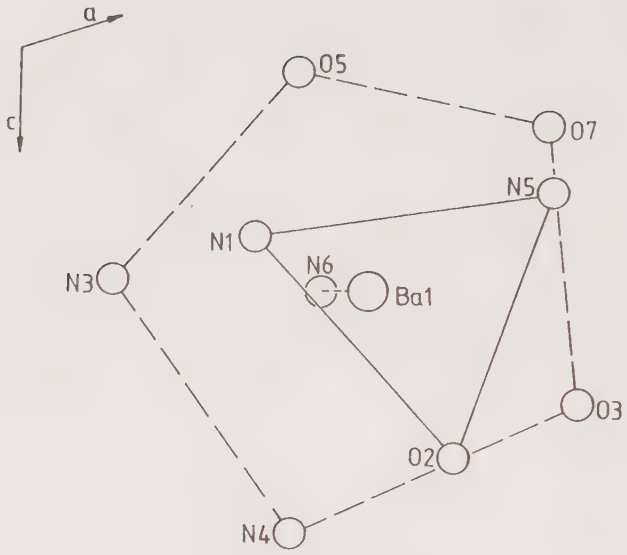


Abb.6 Umgebung von Ba1 (Projektion auf die ac-Ebene)

Aus den Abbildungen 5 und 6 ist ersichtlich, daß die Atome N3, N4, O3, O7 und O5 einen Fünfring bilden. Die maximale Abweichung von der "besten Ebene" (128) besitzen O5 und O7 mit ± 10 pm. Ba1 liegt 91 pm "unterhalb", N6 196 pm "überhalb" der "besten Ebene" des Fünfrings. Gleichzeitig bildet Ba1 mit den Atomen N1, N5 und O2 die Spitze einer trigonalen Pyramide.

Die Umgebung des Ba2-Atoms ist anders realisiert. Die Atome N1, N5 und O2 bilden hier zusammen mit den Atomen N3,

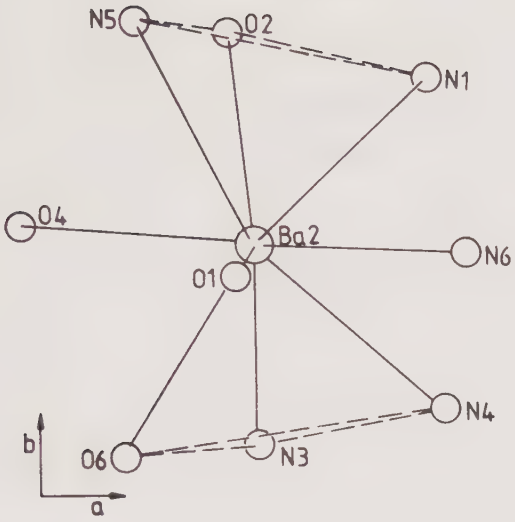


Abb.7 Ba2-Umgebung (Projektion auf die ab-Ebene)

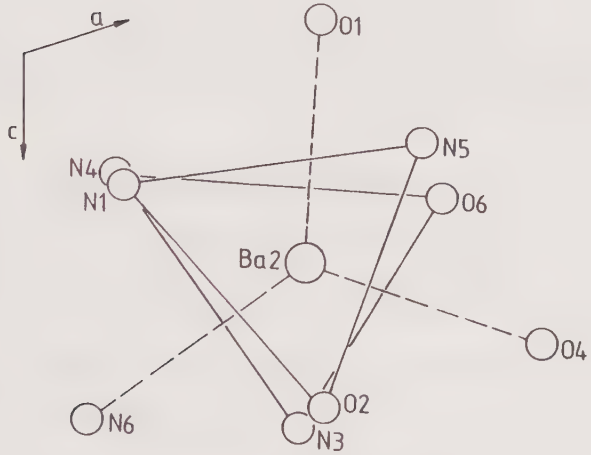


Abb.8 Ba2-Umgebung (Projektion auf die ac-Ebene)

N4 und O6 die Grund- und Deckfläche eines verzerrten trigonalen Prismas. Die Dreiecke dieser Flächen sind deutlich gegeneinander verkippt und verdreht. Die Verkippung ist gut in der Projektion auf die ab-Ebene zu erkennen, während die Verdrehung der Dreiecke besser in Abbildung 8 ersichtlich ist. Die Atome O1, O4 und N6 sitzen über den Prismenseitenflächen. Ba2 ist dadurch tricapped prismatisch von 5 Stickstoffatomen der SCN-Gruppen und 4 Sauerstoffatomen des Kristallwassers umgeben. Dieses Koordinationspolyeder ist auch beim $Ba(SCN)_2*3H_2O$ verwirklicht (27), die Verzerrung ist dort jedoch weniger ausgeprägt.

Die Atome N3 und N4 gehören sowohl zu einer Prismenfläche als auch zum Fünfring der Ba1-Umgebung. Die Atome N1, N5 und O2 bilden gleichzeitig eine Prismenfläche bei Ba2 und die Grundfläche der Pyramide bei Ba1. Daraus resultiert eine abwechselnde Kanten- und Flächenverknüpfung der beiden Koordinationspolyeder zu zwei eindimensionalen Ketten, die in Richtung der b-Achse verlaufen.

Berücksichtigt man beide kristallograhpisch unterschiedlichen Ba-Positionen, so kann das Ensemble dieser "geschwungenen Ketten" als $^1_\infty[BaN_{5/2}O_{1/2}O_3]^{2-}$ oder $^1_\infty[Ba_2N_{10/2}O_{2/2}O_6]$-Baugruppe bezeichnet werden. Diese Schreibweise gibt jedoch nicht die Stöchiometrie der Verbindung wieder, da je Ba_2-Baugruppe zwei nicht verbrückte SCN2-Gruppen unberücksichtigt bleiben.

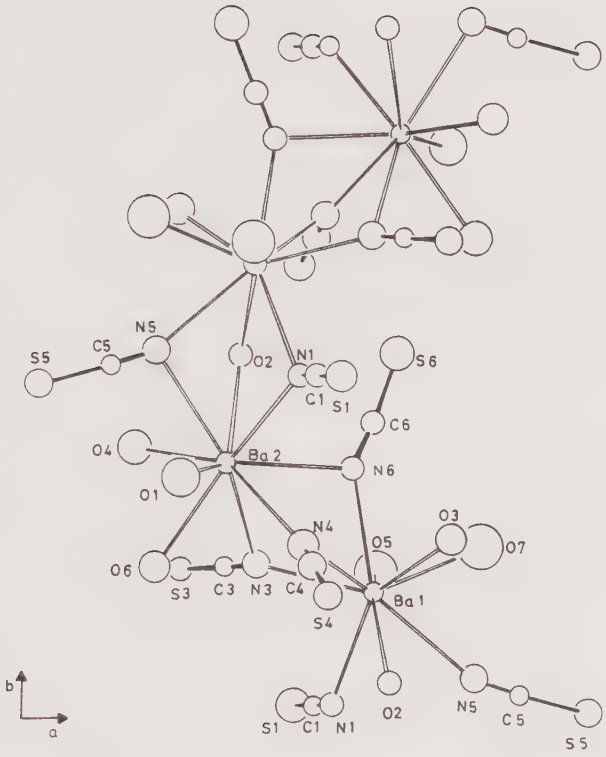


Abb.9 "geschwungene Ketten" zweier
$^{1}_{\infty}[Ba_2N_{10/2}O_{2/2}O_6]$-Baugruppen
(Projektion auf die ab-Ebene)

Die Ketten sind über die $Cd(SCN)_6^{4-}$ -Oktaeder miteinander verbunden. Abbildung 10 zeigt die Elementarzelle von $Ba_2Cd(SCN)_6 * 7H_2O$. Hier ist die vielfältige Vernetzung der "geschwungenen Ketten" mit den $Cd(SCN)_6^{4-}$ -Okteadern zu erkennen.

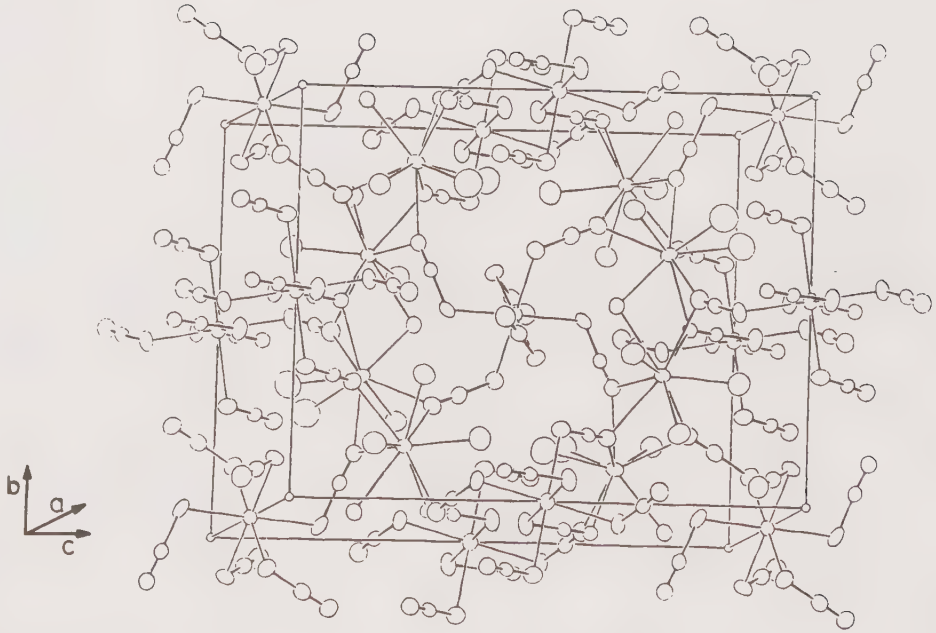


Abb.10 Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $Ba_2Cd(SCN)_6*7H_2O$

Die Ba-N- und Ba-O-Abstände liegen im Bereich ionogener Wechselwirkung und sind mit denen anderer Barium-Pseudohalogenidverbindungen vergleichbar (88,89). Auffallend ist der relativ lange Abstand Ba2-N5 mit 313 pm. Er ist 7 pm länger als die Summe der PAULING´schen Ionenradien (87).

In Tabelle 4.4 sind die wichtigsten Abstände O-X, X=O, N,S zusammengestellt. Zusätzlich sind die Abstände und Winkel im Fünfring der Ba1-Umgebung mit aufgenommen.

Tab. 4.4 Abstände O-X, X=O,N,S in pm sowie Abstände und Winkel im Fünfring der Ba1-Umgebung in pm bzw. ° (Standardabweichungen in Klammern)

X = O		X = N		X = S	
O1 - O6	313(1)	O1 - N4	324(1)	O1 - S1	347(1)
O1 - O5	317(2)	O1 - N5	332(2)	O1 - S2	352(1)
O2 - O4	317(1)	O2 - N5	314(2)	O2 - S2	342(1)
O3 - O6	305(1)	O2 - N1	337(2)	O2 - S6	350(1)
O3 - O7	319(2)	O2 - N2	283(1)	O3 - S5	349(1)
O4 - O7	280(2)	O3 - N2	312(1)	O5 - S1	333(1)
O5 - O7	277(2)	O3 - N4	338(1)	O6 - S6	342(1)
O6 - O7	305(2)	O4 - N2	300(2)	O7 - S3	342(1)
		O5 - N3	304(2)	O7 - S4	347(1)

O5 - N6	335(2)
O6 - N3	302(1)
O7 - N5	301(1)

Fünfring der Ba1-Umgebung

O3 - O7	319(2)	O3 - O7 - O5	108,3(5)
O7 - O5	277(2)	O7 - O5 - N3	118,8(7)
O5 - N3	304(2)	O5 - N3 - N4	103,7(4)
N3 - N4	347(2)	N3 - N4 - O3	100,8(4)
N4 - O3	338(1)	N4 - O3 - O7	107,6(4)

Auf ausgeprägte OH...X-Brückenbindungen (X=O,N,S) deuten nur die Abstände zwischen O4 und O7, O5 und O7, O2 und N2 sowie O5 und S1 hin (95,96).

4.4 Die Kristallstruktur von $BaZn(NCS)_4*7H_2O$

4.4.1 Die Kristalldaten von $BaZn(NCS)_4*7H_2O$

Die Verbindung Barium-tetraisothiocyanatozinkat-heptahydrat mit der Formelmasse 561,14 kristallisiert in rhombischen Stäbchen. Weißenberg- und Precession-Aufnahmen ergaben folgende Kristalldaten :

Lauesymmetrie	4/m
Auslöschungsbedingung	h + k + l = 2n + 1
Gitterkonstanten*)	a = 1894,7(6) pm
	c = 1032,4(3) pm
Volumen der Elementarzelle	
	$V = 3706{,}2 \cdot 10^6$ pm^3
Zahl der Formeleinheiten	Z = 8
Dichten	ρ_o = 2,01 gcm^{-3}
	ρ_c = 2,00 gcm^{-3}

Auf Grund der Auslöschungsbedingung und der Lauesymmetrie in den Einkristallaufnahmen waren folgende Raumgruppen möglich :

I 4/m (Nr. 87 der Int. Tables)

I 4 (Nr. 79 der Int. Tables)

I $\bar{4}$ (Nr. 82 der Int. Tables)

Nur auf der Basis der Raumgruppe I $\bar{4}$ konnte ein sinnvolles

---

*) Gitterkonstanten aus der Verfeinerung 25 hochindizierter Reflexe der Diffraktometermessung

Modell aufgebaut werden.

4.4.2 Erstellen des Datensatzes

Von einem gut ausgebildeten Einkristall wurden zur Ermittelung eines dreidimensionalen Datensatzes die Intensitäten 7394 symmetrieabhängiger Reflexe im Winkelbereich $2° \leqslant \theta \leqslant 18°$ im ω-Scanmodus mit einer Geschwindigkeit von 0,15 grad·sec^{-1} gemessen. Die Wellenlänge der verwendeten $Ag_{K\alpha}$-Strahlung betrug dabei 55,83 pm. Drei Referenzreflexe (3 3 2, 3 3 -2, -3-3-2)konnten während der gesamten Meßzeit als konstant betrachtet werden. Der lineare Absorptionskoeffizient $\mu(Ag_{k\alpha})$ betrug 18,9 cm^{-1}.

Die Mittelung des erstellten Datensatzes lieferte nach vorhergehender LPG-Korrektur 1475 symmetrieunabhängige Reflexe mit einem Konsistenzfaktor R_{int} = 0,050 für äquivalente Reflexe. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt.

4.4.3 Modellfindung und Strukturverfeinerung

Das Modell für die Lagen der Ba- und Zn-Atome konnte aus einer dreidimensionalen Patterson-Synthese entnommen werden. Anschließende Fourier- bzw. Differenzenfourier-Synthesen ergaben die Lagen der S-, C-, N- und O-Atome. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden nicht ermittelt.

Für alle Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt. 195 Parameter wurden nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate blockdiagonal verfeinert (Reflex/Parameterverhältnis R/P = 7,6). Als R-Werte ergaben sich : $R = 0{,}055$, $R_w = 0{,}056$ mit $w = 1{,}398(\sigma^2(F) + 1265 \cdot 10^{-6} F^2)^{-1}$; Extinktionskorrektur $F^* = F(1 - 2 \cdot 10^5 F^2 / \sin\theta)$.

Die Koeffizienten zur Berechnung der Atomformfaktoren stammen aus den International Tables (83). Zur Strukturlösung diente wiederum das Programm SHELX 76 (84).

Tab. 4.5 Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten Temperaturfaktoren $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij}\, a_i^*\, a^*_j\, \bar{a}_i\, \bar{a}_j$ Zink besetzt die Lagen 4e und 4f (2), alle anderen Atome die Punktlage 8g (1). Standardabweichungen in Klammern :

Atom	x	y	z	$U_{eq}(10^4 pm^2)$
Ba	0,2302(1)	0,2267(1)	0,4812(1)	0,0411(7)
Zn 1	0,5	0,5	0,2487(4)	0,0440(24)
Zn 2	0,0	0,5	0,0031(4)	0,0356(18)
S 1	0,3158(2)	0,5534(2)	0,0422(5)	0,0529(24)
S 2	0,8158(2)	0,4984(3)	0,3095(4)	0,0472(24)
S 3	0,8140(2)	0,0164(3)	0,0491(5)	0,0563(26)
S 4	0,5122(2)	0,8188(2)	0,1900(5)	0,0471(24)
C 1	0,5342(8)	0,6224(8)	0,0682(16)	0,0426(52)
C 2	0,9996(9)	0,6234(9)	0,3047(15)	0,0423(52)

C 3	0,9869(8)	0,8741(8)	0,0629(15)	0,0425(52)
C 4	0,4951(7)	0,1237(7)	0,3047(14)	0,0262(48)
N 1	0,5193(12)	0,5814(12)	0,1393(24)	0,0560(73)
N 2	0,0005(12)	0,4146(11)	0,3858(22)	0,0488(70)
N 3	0,0128(12)	0,0823(12)	0,1391(23)	0,0456(72)
N 4	0,5001(11)	0,0802(11)	0,3917(21)	0,0371(69)
O 1	0,6515(8)	0,8567(8)	0,4809(20)	0,0661(65)
O 2	0,2950(10)	0,3896(10)	0,1509(17)	0,0625(68)
O 3	0,8029(10)	0,8857(10)	0,3107(17)	0,0621(67)
O 4	0,3262(10)	0,2503(10)	0,2436(18)	0,0683(67)
O 5	0,3161(9)	0,3450(9)	0,4786(24)	0,0949(70)
O 6	0,6555(9)	0,8529(8)	0,9899(23)	0,0782(67)
O 7	0,1694(11)	0,2593(12)	0,2217(19)	0,0821(72)

4.4.4 Strukturbeschreibung und Diskussion

In der Kristallstruktur des $BaZn(NCS)_4 * 7H_2O$ (90) besetzen zwei kristallographisch unterschiedliche Zinkatome die speziellen Lagen 4e und 4f mit der Lagesymmetrie 2, alle anderen Atome die allgemeine Lage 8g (1) in der Raumgruppe $I\bar{4}$.

Die Zinkatome sind jeweils verzerrt tetraedrisch durch die Stickstoffatome der Rhodanidgruppen koordiniert.

Tabelle 4.6 gibt die wichtigsten Abstände und Winkel der Barium- und Zinkumgebung sowie der SCN-Gruppen wieder.

Tab. 4.6 Abstände und Winkel der Ba- und Zn-Umgebung und der SCN-Gruppen in pm bzw. Grad (Standardabweichungen in Klammern)

Ba-Umgebung

Ba - S1	345,4(4)	Ba - S1 - C1	109,1(6)
- O1	274(2)	Ba - O5	277(2)
- O2	286(2)	- O6	278(2)
- O3	283(2)	- O7	298(2) 314(2)
- O4	309(2) 314(2)		

Zn-Umgebung

Zn1 - N1	195(2) 2x	Zn1 - N1 - C1	171,9(7) 2x
- N3	196(2) 2x	- N3 - C3	170,2(6) 2x
Zn2 - N2	198(2) 2x	Zn2 - N2 - C2	166,1(5) 2x
- N4	191(2) 2x	- N4 - C4	168,8(5) 2x
N1 - Zn1 - N1	109,1(5)	N2 - Zn2 - N2	109,3(5)
N3 - Zn1 - N3	107,4(4)	N4 - Zn2 - N4	105,8(5)

SCN-Gruppen

	S-C	C-N	S-C-N
SCN1	167(2)	111(3)	177,7(8)
SCN2	165(2)	111(3)	176,4(8)
SCN3	162(2)	114(3)	177,3(8)
SCN4	161(2)	122(3)	179,6(8)

Die Abweichung von der Tetraedersymmetrie ist bei den $Zn(NCS)_4^{2-}$ -Anionen deutlich ausgeprägt. Die Zn-N-Bindungslängen variieren von 191 bis 198 pm. Ähnliche Verhältnisse liegen z.B. auch beim $Co(NCS)_4^{2-}$ -Anion vor (91). Die Anordnung Zn-NCS ist am Stickstoffatom gewinkelt. Dies ist bei vielen Verbindungen mit M-N-C-Gruppierungen zu beobachten, wobei zum Teil sterische Effekte für dieses Verhalten verantwortlich gemacht werden (92). Die hier beobachteten Zn-N-C-Winkel (166,1°-171,9°) sind etwas kleiner als die größten Fe-N-C-Winkel im $Fe(NCS)_6^{3-}$-Anion (93).

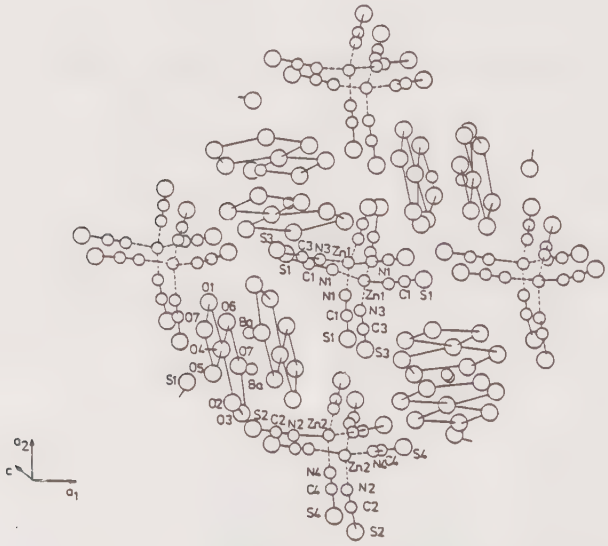


Abb.11 Perspektivische Darstellung eines Teils der Elementarzelle des $BaZn(NCS)_4*7H_2O$

Die Thiocyanat-Gruppen sind nahezu linear. Die intramolekularen Abstände aber variieren deutlich. So ist die C4-N4-Bindung (122 pm) signifikant aufgeweitet, während die S4-C4-Bindung (161 pm) verkürzt ist. Die Bindungsverhältnisse in dieser Gruppe können am besten als eine S=C- neben einer C=N-Bindung beschrieben werden. Eine Aufweitung der S1-C1-Bindung hat ihre Ursache in der Beteiligung des S1-Atoms an der Bariumkoordination. Der Winkel Ba-S1-C1 ist mit 109,1° im Rahmen der Fehlergenauigkeit identisch mit dem Tetraederwinkel eines sp^3-hybridisierten Schwefelatoms. In den Gruppen SCN1 bis SCN3 können die Bindungsverhältnisse besser mit einer S-C- neben einer C≡N-Bindung beschrieben werden, wenn auch die beobachteten Werte (162-167 pm) etwas kleiner als bei typischen C-S-Einfachbindungen sind (97).

Neun Sauerstoffatome des Hydratwassers und ein S-Atom bilden die Umgebung des Bariums. Die Koordinationszahl 10 wird z.B. auch beim $BaPt(CN)_4*4H_2O$ beobachtet (94). Die Sauerstoffatome sind in alternierenden Vier- und Fünfringen angeordnet, die gegeneinander nicht verdreht sind. O1, O4, O5 und O7 bilden einen Vierring; O2, O3, O4, O6 und O7 einen Fünfring; O4 und O7 sind dabei die Verbindungsglieder. Die Abweichungen von der Planarität beider Ringe sind gering. Das Atom O5 hat mit 9 pm den größten Abstand von der aus 8 Sauerstoffatome gebildeten "besten Ebene" (128). Die Ba^{2+}-Ionen

sitzen 97 pm "unterhalb" der Fünfringebenen und bedingen den Zusammenhalt der parallel verlaufenden Ketten. Zusätzlich befindet sich das S1-Atom 247 pm "überhalb" des Fünfrings. Daraus resultiert ein Bauverband, der als $^{1}_{\infty}[BaO_5O_{4/2}S]$ beschrieben werden kann. Die Ba-O bzw. Ba-S-Abstände sind dabei von ähnlicher Größenordnung wie im Bariumthiocyanat-trihydrat (27).

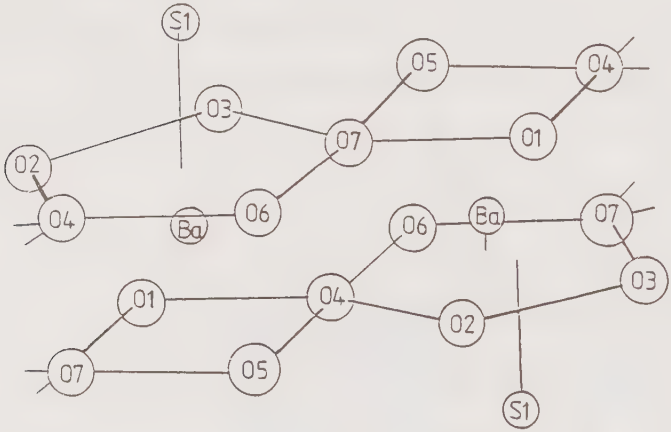


Abb.12 Perspektivische Darstellung der $^{1}_{\infty}[BaO_5O_{4/2}S]$ - Baueinheiten

Tab. 4.7 Abstände O-X X=O,S sowie Abstände und Winkel der Vier- bzw. Fünfringe in pm bzw. Grad (Standardabweichungen in Klammern)

X=O Vierring

O1 - O4	321(3)	O7 - O1 - O4	102,8(5)
O1 - O7	312(3)	O1 - O4 - O5	76,8(6)
O4 - O5	302(3)	O4 - O5 - O7	104,8(6)
O5 - O7	321(3)	O5 - O7 - O1	75,5(6)

Fünfring

O2 - O3	352(2)	O4 - O2 - O3	107,8(6)
O2 - O4	287(3)	O2 - O3 - O7	109,8(6)
O3 - O7	295(3)	O3 - O7 - O6	104,7(5)
O4 - O6	329(3)	O7 - O6 - O4	109,9(6)
O6 - O7	330(3)	O6 - O4 - O2	107,7(5)

Abstände < 342 pm zwischen den Ketten

O1 - O2	330(3)	O4 - O7	298(2)
O1 - O3	341(3)	O5 - O6	305(2)

X=S Abstände < 345 pm

S1 - O2	332(2)	S2 - O7	337(2)	
S1 - O3	339(2)	S3 - O5	333(2)	324(2)
S2 - O2	340(2)	S4 - O3	332(2)	
S2 - O6	342(2)	S4 - O4	338(2)	

Die O-O-Abstände innerhalb der vom Kristallwasser gebildeten Vier-Fünfring-Ketten sind mit Ausnahme von 287, 295 und 302 pm zwischen O2 und O4, O3 und O7 (Fünfring) bzw. O4 und O5 (Vierring) für ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindungen zu lang (95). Diese scheinen auch zwischen den Ketten zu bestehen. Die Abstände von 298 pm zwischen O4 und O7 bzw. 305 pm zwischen O5 und O6 weisen darauf hin. Der Mittelwert aller vermuteten OH...O-Brückenbindungen bis 305 pm beträgt 297,4 pm und liegt über den von KULESHOVA und ZORKII angegebenen Wert von 274 $\pm$ 15 pm (95).

Ausgeprägte S...HO-Brückenbindungen scheinen zwischen S1 und O2, S3 und O5 sowie zwischen S4 und O3 zu bestehen. Der durchschnittliche Abstand von 335,5 pm liegt nur geringfügig über den von MEREITER et al. beobachteten Mittelwert von 332,4 pm (96).

Bereits bei 80°C beginnt der stufenweise Abbau des Kristallwassers (s.6.2.1.1). Leider fielen die Abbauprodukte nur als Pulver an bzw. zersetzten sich, sodaß weitere Röntgenstrukturuntersuchungen nicht möglich waren. Die Pulveraufnahmen der unzersetzten Abbauprodukte sind dabei mit der Ausgangsverbindung $BaZn(NCS)_4*7H_2O$ nahezu identisch.

4.5 Die Kristalldaten von $MgZn(NCS)_4*6H_2O$

Die Verbindung $MgZn(NCS)_4*6H_2O$ mit der Formelmasse 430,06 kristallisiert in dünnen Nadeln. Von mehreren gut ausgeprägten Kristallen wurden Weißenberg- und Precession-Aufnahmen angefertigt. Es ergaben sich daraus folgende Kristalldaten :

Raumgruppe	F ddd (Nr. 70 der Int. Tables) oder
	F dd2 (Nr. 43 der Int. Tables)
Gitterkonstanten*)	a = 1015,3(3) pm
	b = 2771,9(6) pm
	c = 3187,9(8) pm
Volumen der Elementarzelle	
	$V = 8971,7 \cdot 10^6$ pm^3
Dichte	ρ_o = 2,46 gcm^{-3}

Die Stöchiometrie der Verbindung läßt vermuten, daß Magnesium oktaedrisch von 6 Sauerstoffatomen des Kristallwassers umgeben ist.

Leider konnte aus einem vorliegenden Datensatz kein chemisch sinnvolles Modell gefunden werden.

Eine Diskussion über das Bindungsverhalten des Thiocyanats auf Basis IR- und ramanspektroskopischer Daten befindet sich unter 5.7.1.

---

*) Gitterkonstanten aus der Verfeinerung 25 hochindizierter Reflexe der Diffraktometermessung

5. Spektroskopischer Teil

5.1 Allgemeines

Das Thiocyanatanion besitzt als dreiatomiges, lineares Teilchen mit der Symmetrie $C_{\infty v}$ drei infrarot- und ramanaktive Normalschwingungen (98) :

1) ν_1 $\vec{N} - \overleftarrow{C} - \overleftarrow{S}$

2) ν_2 $N \downarrow - \uparrow C - S \downarrow$

3) ν_3 $\vec{N} - \vec{C} - \overleftarrow{S}$

ν_1 kann als einfach entartete pseudoasymmetrische ν(CN)-Streckschwingung, ν_3 als ebenfalls einfach entartete ν(CS)-Valenzschwingung betrachtet werden, während ν_2 die zweifach entartete d(NCS)-Deformationsschwingung darstellt. Wie aus Tabelle 5.1 ersichtlich, ist die Entartung von ν_2 im kristallinen Zustand aufgehoben. Spektren von Lösungen zeigen dagegen nur eine Bande.

Tab. 5.1 IR-Wellenzahlen (cm^{-1}) von NH_4SCN und CsSCN

Verbindung	ν_1	ν_2	ν_3	Literatur
NH_4SCN kristallin	2053	486,472	748	(99)
NH_4SCN H_2O-Lösung	2066	485	752	(99)
CsSCN kristallin	2062	485,473	750	(100)
CsSCN H_2O-Lösung	2073	485	747	(101)

Da das SCN-Ion als bivalenter Ligand sowohl über Schwefel (I) als auch über Stickstoff (II) Bindungen ausbilden und darüber hinaus als end-to-end Brückenligand (III) auftreten kann (s.a. 2.1), werden die Frequenzen ν_1 - ν_3 durch das Koordinationsverhalten beeinflußt.

I M - S-C-N II M - N-C-S III M - S-C-N - M(M´)

Einige Autoren benutzen die Lage der ν(CS)-Schwingung als Kriterium zur Beurteilung des Bindungsverhaltens (102-104), andere die Lage der ν(CN) (105) oder die ν(MS)- bzw. ν(MN)-Schwingungen im FIR-Bereich (106,107).

Tabelle 5.2 zeigt die ungefähren Bandenlagen anorganischer Thiocyanate für die verschiedenen Koordinationstypen (108):

Bindungstyp	ν(CN)	ν(CS)	d(NCS)
I M-SCN	2085...2130	700...760	430...470
II M-NCS	2050...2100	820...870	475...485
III M-SCN-M	2065...2165	750...800	440...470

Tab. 5.2 IR-Banden anorgan. Thiocyanate (cm^{-1})

Es ist auffällig, daß die Frequenzänderung bei der ν(CS)-Schwingung am deutlichsten ausgeprägt ist. Koordiniert die SCN-Gruppe über den Schefel am Metall, so erniedrigt sich die Frequenz der ν(CS) im Vergleich zum freien Ion, während sich die ν(CN) erhöht. Bei den Isothiocyanaten sind die Ver-

hältnisse umgekehrt, obgleich der Effekt bei der ν(CN) weniger deutlich sichtbar ist. Bei verbrückten SCN-Gruppen kann sich sowohl die ν(CN)- als auch die ν(CS)-Wellenzahl gegenüber dem freien Ion erhöhen. Dieses Verhalten kann nur mit einer Erhöhung beider Kraftkonstanten k(CN) und k(CS) erklärt werden. KHARITONOV et al. konnten zeigen, daß sich ν(CN) und ν(CS) in verbrückten Komplexen fast linear mit k(MN) bzw. k(MS) erhöhen, wenn die Voraussetzung k(MN) = k(MS) gilt (109). Das stärkere Anwachsen der ν(CN) bei verbrückten SCN-Gruppen führen sie sowohl auf ein Anwachsen der k(CN) als auch auf eine Änderung der Schwingungsmechanik zurück. Im Falle der Thiocyanate ist das Anwachsen der ν(CN) bzw. Absinken der ν(CS) im Vergleich zum freien Ion mit einer Erhöhung von k(CN) bzw. Erniedrigung von k(CS) erklärbar (109).

Für die ν(CN) wurde gezeigt, daß sie in der Reihe : NCS^- < M-NCS < M-SCN < M-NCS-M´anwächst (105). Bei verbrückten Komplexen ist sie umso größer, je höher die Elektronegativität des Metalls M´ist (105).

Ausgehend von den Wellenzahlen für C-S-Einfach- bzw. C=S-Doppelbindungen, die im Bereich 600-700 cm^{-1} bzw 960-990 cm^{-1} liegen (98), läßt sich durch Vergleich der Wellenzahlen freier und komplexgebundener SCN-Ionen ableiten, daß die Bindungsordnung der C-S-Bindung größer als eins, jedoch kleiner als 2 sein muß.

Vergleicht man die Wellenzahlen der ν(CN) im Rhodanidion

mit denen von C=N-Doppel- bzw. C≡N-Dreifachbindungen (1600-1700 cm^{-1} bzw. 2200-2300 cm^{-1}), so liegt hier die Bindungsordnung zwischen zwei und drei. Ähnliche Schlußfolgerungen kann man auch bei einer Gegenüberstellung der entsprechenden C-S-, C=S-, C=N- und C≡N-Bindungslängen (87) mit den z.B. im KSCN gefundenen ziehen (110).

Eine weitere Aussage über das Bindungsverhalten der SCN-Gruppe läßt auch die Lage der Deformationsschwingung zu. Während beim Typ I die d(NCS) zwischen 430 und 470 cm^{-1} liegt, ist sie bei den Isothiocyanaten etwas erhöht und kommt im Bereich 475 bis 485 cm^{-1} (108). Bei end-to-end verbrückten Komplexen befindet sich die d(NCS) im gleichen Bereich wie beim Typ I. Aussagen über das Koordinationsverhalten allein aus der Lage der d(NCS) lassen sich hier nicht treffen.

Ein weiteres Kriterium zur Beurteilung des Bindungsverhaltens in Thiocyanatverbindungen ist für einige Autoren die Intensität der v(CN)-Valenzschwingung (111-113). PECILE nennt bei N-gebundenen Komplexen eine Intensität der v(CN) im Bereich $9\text{-}12 \cdot 10^4$ $mol^{-1}cm^{-2}$, bei S-gebundenen Verbindungen $0{,}8\text{-}2{,}3 \cdot 10^4$ $mol^{-1}cm^{-2}$ (111).

Aussagen über die Koordination des SCN-Ions an Hand der Lagen der v(MN)- und v(MS)-Schwingungen im FIR-Bereich sind wegen der großen Abhängigkeit der Kraftkonstanten, sowohl von der Masse des Metallkations (114), als auch von der

gesamten Struktur des Komplexes (98), nur schwer zu treffen. Einige Autoren diskutieren die Abhängigkeit der ν(MN)- bzw. ν(MS)-Schwingungen von der Art der Koordination der Thiocyanationen in den Komplexen (106,107). FORSTER und GOODGAME kamen dabei zu dem Schluß, daß die Koordinationsart von Tetra- und Hexathiocyanato-Komplexen in den meisten Fällen nur durch Vergleich der Spektren mit homologen Halogenidkomplexen der gleichen Metalle bestimmt werden kann (107). Die ν(MS) liegt bei den von ihnen untersuchten Verbindungen zwischen ν(MCl) und ν(MBr), die ν(MN) aber etwas höher als die ν(MCl), d.h. ν(MN) > ν(MS). Dieses Kriterium kann aber nicht generell angenommen werden, da z.B. von KELLER et al. bei Palladiumkomplexen des Typs $Pd(SCN)_2L$ und $Pd(SCN)_2L_2$ die umgekehrte Abhängigkeit festgestellt wurde (115).

Im allgemeinen bietet die Schwingungsspektroskopie jedoch zuverlässige Aussagen was die Konstitution von Thiocyanatkomplexen anbelangt. Sie konnte in letzter Zeit erfolgreich bei der Erforschung der Pseudohalogenidchemie eingesetzt werden (1).

5.2 Schwingunsspektren der Erdalkalithiocyanate

Bei den Erdalkalithiocyanaten sind alle drei Koordinationsmöglichkeiten des SCN-Ions zu erwarten. Während bei den

Salzen der größeren Kationen (Sr^{2+},Ba^{2+}) die Koordination nach dem HSAB-Konzept (9) über den Schwefel erfolgen sollte, müßten bei Calcium und Magnesium Isothiocyanat-Verbindungen vorliegen.

Tab. 5.3 IR-Wellenzahlen der v(CN), v(CS) und d(NCS) der Erdalkalithiocyanate (cm^{-1})

Verbindung	v(CN)	v(CS)	d(NCS)
$Mg(NCS)_2*4H_2O$	2125st,2080st	790m	460w,470w
$Ca(NCS)_2*4H_2O$	2080st	765m	460w,470m
$Sr(SCN)_2*3H_2O$	2070st	768m,754m	470m,480m
$Ba(SCN)_2*3H_2O$	2080st,2060st	760m,750m	460w,480m

In dieser und den folgenden Tabellen werden als Abkürzungen verwendet : st stark, m mittel, w schwach, v sehr, br breit sh Schulter, G Gerüstschwingung

Die Wellenzahlen der v(CN) und v(CS) weisen beim $Sr(SCN)_2*3H_2O$ und $Ba(SCN)_2*3H_2O$ auf verbrückte SCN-Gruppen hin. Im Fall des Bariumrhodanids konnte dies strukturell bestätigt werden (27) (s.a 2.2).

Beim Magnesiumthiocyanat sind die Wellenzahlen von v(CN) und v(CS) zu höheren Werten verschoben, was auf den Bindungstyp der Isothiocyanate hinweist. In der Kristallstruktur

des $Mg(NCS)_2*4H_2O$ liegen tatsächlich nur terminale Mg-NCS-Gruppen vor (26). Beim $Ca(NCS)_2*4H_2O$ kann diese Aussage auf Basis der spektroskopischen Daten nicht ohne weiteres übernommen werden.

5.3. Schwingungsspektren der d^{10}-Metall-Thiocyanate

5.3.1 Schwingungsspektrum von $Zn(NCS)_2$

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
2950w		2150 cm^{-1} + 786 cm^{-1}
2150st	2154st,2182vst	v(CN)
949w		2x474 cm^{-1}
895w		2x448 cm^{-1}
786m	788w	v(CS)
474st,448st		d(NCS)
	235w,br	v(ZnN)
	176m	v(ZnS)
	149w	G
	102w	G
	77m	G
	62m	G

Tab. 5.4 Schwingungsspektrum von $Zn(NCS)_2$ mit Zuordnung

5.3.2 Schwingungsspektrum von $Cd(SCN)_2$

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
2130st	2143vst	v(CN)
2060sh	2096sh	v(CN)
875w		2x440 cm^{-1}
740w	765w	v(CS)
440sh,430st	450w	d(NCS)
	200w	v(CdS)
	166w	v(CdN)
	133m	G
	108m	G
	64w	G
	53w	G

Tab. 5.5 Schwingungsspektrum von $Cd(SCN)_2$ mit Zuordnung

5.3.3 Schwingungsspektrum von $Hg(SCN)_2$

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
2535m		2110 cm^{-1} + 430 cm^{-1}
2110vst	2112vst	v(CN)
916w		2x461 cm^{-1}
863w		2x430 cm^{-1}
720w	721st	v(CS)
461m	461m	d(NCS)
430st		d(NCS)
313st,309sh		v(HgS)
	270vst	v(HgS)
	148w,br	d(HgSC)
	85w,br	d(SHgS)

Tab. 5.6 Schwingungsspektrum von $Hg(SCN)_2$ mit Zuordnung nach COONEY et al. (116).

5.4 Schwingungsspektren der Thiocyanatozinkate

5.4.1 Schwingungsspektrum von $BaZn(NCS)_4*7H_2O$

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
3600-3200st,br	3487m,br	v(OH)
2100vst	2140,2125vst	v(CN)
1610st	1617w	d(HOH)
950m		2x450 cm^{-1}
812w	813w	v(CS)
450w	483,474vw	d(NCS)
	255w,br	v(ZnN)
	170w	G

Tab. 5.6 Schwingungsspektrum von $BaZn(NCS)_4*7H_2O$ mit Zuordnung

5.4.2 Schwingungsspektrum von $SrZn(NCS)_4*7H_2O$

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
3600-3200st,br		v(OH)
2105vst	2126,2115st	v(CN)
	2101sh	V(CN)
1608st		d(HOH)
970sh		2x480 cm^{-1}
955m		2x470 cm^{-1}
816w	812w	v(CS)
480w		d(NCS)
470w		d(NCS)
	251w,br	v(ZnN)
	176sh	G
	154w	G
	73w	G
	51w	G
	38w	G

Tab. 5.7 Schwingungsspektrum von $SrZn(NCS)_4*7H_2O$ mit Zuordnung

5.4.3 Schwingungsspektrum von $CaZn_3(NCS)_8*12H_2O$

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
3600-3200st,br	3460w,br	v(OH)
2105vst	2125,2117st	v(CN)
	2104st	v(CN)
1620st	1615w	d(HOH)
940m		2x472 cm^{-1}
808w	810w	v(CS)
472w		d(NCS)
	251w,br	v(ZnN)
	148w	G
	74w	G

Tab. 5.8 Schwingungsspektrum von $CaZn_3(NCS)_8*12H_2O$ mit Zuordnung

5.4.4 Schwingungsspektrum von $MgZn(NCS)_4*6H_2O$

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
3600-3200st,br	3487m,br	v(OH)
2100vst	2140,2125vst	v(CN)
1622st	1608w	d(HOH)
950w		2x473 cm^{-1}
812w	823w	v(CS)
473w		d(NCS)
	245w	v(ZnN)
	176m	G
	95w	G

Tab. 5.9 Schwingungsspektrum von $MgZn(NCS)_4*6H_2O$ mit Zuordnung

5.5 Schwingungsspektrum von $Ba_2Cd(SCN)_6*7H_2O$

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
3600-3300st,br	3610w,br	v(OH)
2070st	2142,2091st	v(CN)
1628st	1612vw	d(HOH)
950sh		2x477 cm^{-1}
923m		2x458 cm^{-1}
748m,737sh	753w	v(CS)
477		d(NCS)
458w	465w	d(NCS)
	201m	v(CdS)
	158m	G

Tab. 5.10 Schwingungsspektrum von $Ba_2Cd(SCN)_6*7H_2O$ mit Zuordnung

5.6 Schwingungsspektrum von $BaHg(SCN)_4$

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
2120,2105st	2119,2107st	v(CN)
2085vst	2087sh,2079st	v(CN)
955w		2x476 cm^{-1}
942w		2x468 cm^{-1}
932,920w		2d(NCS)
907w		2x453 cm^{-1}
873w		2x438 cm^{-1}
742,722m	747,724w	v(CS)
476m		d(NCS)
468st	461vw	d(NCS)
453st		d(NCS)
438m		d(NCS)
	261m,238st	v(HgS)
	178,161m	d(HgSC)
	132,106m	d(HgSC)
	92,82w	d(SHgS)
	66w	G
	46,31w	G

Tab. 5.11 Schwingungsspektrum von $BaHg(SCN)_4$ mit Zuordnung

5.7 Diskussion und Vergleich der Spektren

5.7.1 Vergleich der Spektren der Thiocyanatozinkate

Die Schwingungsspektren der Erdalkali-thiocyanato-zinkate unterscheiden sich nur wenig voneinander. Die Thiocyanatgruppen scheinen über den Sickstoff an Zink gebunden zu sein, was aus der Lage der v(CS) (808-823 cm^{-1}) gefolgert werden kann. Sie liegt hier etwas über den Bereich, der für verbrückte Komplexe (750-800 cm^{-1}) charakteristisch ist (108). Verbrückende Thiocyanationen können jedoch nicht ausgeschlossen werden, da sowohl die Lagen der v(CN) (2100-2140 cm^{-1}) als auch der d(NCS) (470-480 cm^{-1}) im Bereich des Koordinationstyps III liegen. Im $BaZn(NCS)_4*7H_2O$ hat nur eine von vier kristallographisch unterschiedlichen SCN-Gruppen verbrückende Funktion, während die restlichen drei terminale Zn-NCS-Gruppen darstellen (90). Beim $MgZn(NCS)_4*6H_2O$ sind terminale Isothiocyanatgruppen am wahrscheinlichsten, denn die Wellenzahl der v(CS) liegt hier von allen Verbindungen am höchsten (823 cm^{-1}).

Die Lage der v(ZnN)-Valenzschwingung (245-255 cm^{-1}) in den Ramanspektren ist nahezu unabhängig von der Art des Gegenmetallkations. Daraus kann abgeleitet werden, daß sich die Umgebung des Zinks in allen Thiocyanato-zinkaten kaum ändert. Mehr oder weniger verzerrte $Zn(NCS)_4^{2-}$-Tetraeder, wie

sie in der Verbindung $BaZn(NCS)_4*7H_2O$ strukturell nachgewiesen werden konnten (90), sind daher auch in allen übrigen Verbindungen zu erwarten.

5.7.2 $Ba_2Cd(SCN)_6*7H_2O$ und $BaZn(NCS)_4*7H_2O$

Vergleicht man die Schwingungsspektren der beiden Verbindungen, so fällt die signifikante Erhöhung der v(CS) im Zinkat (812 cm^{-1}) gegenüber dem Cadmat (748,737 cm^{-1}) deutlich auf. Sie weist auf die ausschließliche Zn-N- bzw. Cd-S-Bindung des Thiocyanat-anions hin. Eine Entscheidung, das Bindungsverhalten von SCN^- allein aus der Lage der v(CN)-Schwingung zu schließen, läßt sich dagegen nicht treffen, denn die Wellenzahlen der v(CN) liegen bei beiden Verbindungen sowohl im Bereich der verbrückten als auch der Isothiocyanatkomplexe.

Im $BaZn(NCS)_4*7H_2O$ erscheint die d(NCS) (450 cm^{-1}) etwas niedriger als für Verbindungen des Typs M-NCS zu erwarten wäre, während sie beim $Ba_2Cd(SCN)_6*7H_2O$ (477,455 cm^{-1}) zum Teil über dem Bereich der Thiocyanatverbindungen liegt (108).

Bedingt durch die größeren Massen der Cd- und S-Atome im Gegensatz zu den Zn- und N-Atomen wurde der v(CdS) im Ramanspektrum eine kleinere Wellenzahl (201 cm^{-1}) als der v(ZnN)-Schwingung zugeordnet. Ein Vergleich der v(ZnN)- mit der v(CdS)-Schwingung läßt sich aber, sowohl auf Grund der

verschiedenen Koordinationspolyeder der Komplexanionen $Zn(NCS)_4^{2-}$ bzw. $Cd(SCN)_6^{4-}$, als auch der unterschiedlichen Bindung des Rhodanids am Metall, in keiner Weise ziehen. Auch sollten sich die Kraftkonstanten k(ZnN) und k(CdS) deutlich unterscheiden. Aussagen über das Bindungsverhalten des SCN-Ions allein aus den Lagen von v(MN)- bzw. v(CdS)-Schwingungen sind daher als äußerst problematisch zu betrachten.

Weitere Banden in den Ramanspektren mit Wellenzahlen kleiner 200 cm^{-1} werden Gerüstschwingungen zugeschrieben.

Die Lagen der v(OH) und d(HOH) sind bei beiden Verbindungen weitgehend invariant. Die durchwegs starke Bande der d(HOH) ist für kristallwasserhaltige Substanzen typisch.

5.7.3 $BaHg(SCN)_4$ und $BaZn(NCS)_4*7H_2O$

Ein Vergleich der Schwingungsspektren beider Verbindungen läßt keinen Zweifel daran, daß im $BaHg(SCN)_4$ das Thiocyanatanion über Schwefel an Quecksilber koordiniert ist. Die niedrige Wellenzahl der v(CS)-Schwingung (724,742 cm^{-1}) ist typisch für M-SCN-Bindungen. Auch die von einigen Autoren beobachtete Aufspaltung der d(NCS) und damit des 1.Obertons 2d(NCS) weist auf einen S-Thiocyanato-Komplex hin (103,104). Diese Aufspaltung soll mit der Nichtlinearität der M-SCN-Gruppe in Zusammenhang stehen (103). Im Fall des $BaHg(SCN)_4$

konnten nur vier von sechs Cd(NCS)-Wellenzahlen den vier erwarteten Grundschwingungen d(NCS) zugeordnet werden.

Der ν(HgS)-Schwingung wurden zwei Wellenzahlen zugeordnet (281.2cm^{-1}). Sie liegen etwas niedriger als im $Hg(SCN)_2$ (116). Die Verschiebung der ν(HgS) zu kleineren Wellenzahlen könnte durch eine Erniedrigung der k(HgS) beim $BaHg(SCN)_4$ im Vergleich zum $Hg(SCN)_2$ hervorgerufen werden. Bei den homologen Erdalkali-tetrathiocyanato-mercuraten [Ca-, Sr-, Ba-] ebenfalls eine Erniedrigung der ν(HgS) gegenüber den Wellenzahlen im $Hg(SCN)_2$ (116).

Die Deformationsschwingungen d(HgSC) und d(SHgS) wurden in Anlehnung an COONEY et al.(116) zugeordnet.

6. Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

Für die Umsetzungen wurden zum überwiegenden Teil kommerziell zugängliche Ausgangssubstanzen in p.a. Qualität verwendet. Im einzelnen waren dies :

$Ba(SCN)_2*3H_2O$, $SrCO_3$, $CdSO_4*8/3H_2O$, $ZnSO_4*7H_2O$, $Hg(SCN)_2$ der Firma Merck sowie $Mg(NCS)_2*4H_2O$ und $Ca(NCS)_2*4H_2O$ der Firma Riedel de Haen.

Eine $Sr(SCN)_2$-Lösung wurde durch äquimolare Umsetzung einer $Ba(SCN)_2$-Lösung mit H_2SO_4 und anschließender Verdrängungsreaktion mit festem $SrCO_3$ hergestellt. $Ba(SCN)_2*3H_2O$ konnte auch durch Umsetzung von $Ba(OH)_2*8H_2O$ mit NH_4SCN nach der Methode von HERSTEIN (118) in analysenreiner Qualität dargestellt werden.

Da zu erwarten war, daß die Produkte in allen gängigen polaren Lösungsmitteln sehr gut löslich sind, wurden allgemein Ansätze von 100-200 mmol verwendet. Lediglich bei der Darstellung von $SrZn(NCS)_4*7H_2O$ und $BaHg(SCN)_4$ kamen geringere Mengen zum Einsatz.

Alle erhaltenen Produkte wurden mit sehr wenig, auf 0°C gekühltem Lösungsmittel (H_2O,EtOH/H_2O) gewaschen und im Exsikkator über $CaCl_2$ getrocknet. Die Ausbeuten lagen durchwegs bei 60-80 % d. Th.

6.2 Präparative Arbeiten

6.2.1. Darstellung von Thiocyanatozinkaten

6.2.1.1 Synthese von $BaZn(NCS)_4*7H_2O$

Die Verbindung konnte durch folgende Reaktion dargestellt werden :

$$2\ Ba(SCN)_2*3H_2O + ZnSO_4*7H_2O \xrightarrow[H_2O]{80\text{-}100°C} BaZn(NCS)_4*7H_2O + BaSO_4 + 6\ H_2O$$

Zu einer Lösung von 60,51 g $Ba(SCN)_2*3H_2O$ (200 mmol) in 300 ml dest. Wasser wird bei 80-100°C langsam eine Lösung von 28,75 g $ZnSO_4*7H_2O$ (100 mmol) in 200 ml dest Wasser zugetropft. Nach dem Erkalten wird das entstandene $BaSO_4$ abzentrifugiert, die Lösung filtriert und zur Trockene eingedampft. Nach Aufnehmen in 100 ml 96% Ethanol wird nochmals filtriert und die Lösung der Verdunstung überlassen.

Nach etwa 3 Wochen kann das Produkt als weiße, luftstabile Kristalle von der Mutterlauge abgetrennt werden. Beim Trocknen im Vakuum (Restdruck 20-27 hPa) verliert die Verbindung Wasser. Die weißen wasserklaren Kristalle zerfallen dabei zu Pulver.

Zur Beobachtung des Hydratwasserabbaus wurde eine TG-DTA-Messung durchgeführt. Dabei ergab sich ein stufenmäßiger Abbau des Kristallwassers nach folgendem Schema :

$BaZn(NCS)_4*7H_2O \xrightarrow[-1,5H_2O]{80°C} BaZN(NCS)_4*5,5H_2O \xrightarrow[-2,5H_2O]{116°C} BaZn(NCS)_4*3H_2O \xrightarrow[-3H_2O]{141°C} BaZn(NCS)_4$

Die hydratwasserärmeren Produkte fielen nur in Pulverform an und waren daher einer Röntgenstrukturuntersuchung nicht zugänglich.

Bei 141°C trat gleichzeitig die Zersetzung der Verbindung ein.

Vom luftgetrockneten Produkt konnten gut ausgeprägte Kristalle zur weiteren Datensammlung und Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden (s. 4.4).

6.2.1.2 Synthese von $SrZn(NCS)_4*7H_2O$

Die Verbindung wurde nach folgendem Reaktionsschema dargestellt :

$Ba(SCN)_2*3H_2O + H_2SO_4 \xrightarrow{RT} 2\ HSCN + BaSO_4 + 3\ H_2O$

$SrCO_3 + 2\ HSCN \xrightarrow{RT} Sr(SCN)_2 + CO_2 + H_2O$

$ZnSO_4*7H_2O + Ba(SCN)_2*3H_2O \xrightarrow[H_2O]{80\text{-}100°C} Zn(NCS)_2 + BaSO_4 + 10\ H_2O$

$Sr(SCN)_2 + Zn(NCS)_2 + 7\ H_2O \xrightarrow[H_2O]{80\text{-}100°C} SrZn(NCS)_4*7H_2O$

Eine Lösung von 9,23 g $Ba(SCN)_2*3H_2O$ (30 mmol) in 50 ml dest. Wasser wird bei Raumtemperatur vorsichtig mit 15 ml 2M H_2SO_4 (30 mmol) versetzt. Das Bariumsulfat wird abzentrifugiert,

die verdünnte HSCN-Lösung portionsweise mit 4,43 g $SrCO_3$ (30 mmol) versetzt und filtriert. Die entstandene $Sr(SCN)_2$-Lösung wird mit einer $Zn(SCN)_2$-Lösung - dargestellt aus 9,23 g $Ba(SCN)_2*3H_2O$ (30 mmol) und 8,63 g $ZnSO_4*7H_2O$ (30 mmol) in dest. H_2O - im molaren Verhältnis 1:1 versetzt, zur Trockene eingedampft, mit 50 ml 96 % Ethanol aufgenommen und nochmals filtriert.

Aus der Mutterlauge können weiße, stäbchenförmige Kristalle isoliert werden. Leider war die Kristallqualität - auch nach mehrmaligem Umkristallisieren - für weitere röntgenographische Untersuchungen zu schlecht.

Eine Guinieraufnahme zeigt keine Isotypie mit der Verbindung $BaZn(NCS)_4*7H_2O$ (s. 6.8).

6.2.1.3 Synthese von $CaZn_3(SCN)_8*12H_2O$

Die Verbindung wurde analog der Verbindung $BaZn(NCS)_4*7H_2O$ dargestellt. Dabei kamen 30,75 g $Ba(SCN)_2*3H_2O$ (100 mmol), 22,83 g $Ca(NCS)_2*4H_2O$ (100 mmol) sowie 28,75 g $ZnSO_4*7H_2O$ (100 mmol) zum Einsatz.

Aus der Ethanol/Wasser-Lösung konnten nach mehreren Wochen weiße, luftstabile Kristalle der Zusammensetzung $CaZn_3(SCN)_8*12H_2O$ isoliert werden.

Ein Vergleich der Pulveraufnahmen vom isolierten Produkt mit $Ca(SCN)_2*4H_2O$ sowie $Zn(NCS)_2$ ergab, daß kein Salz-

gemisch vorlag. Ähnlich zusammengesetzte Cyanato-mercurate $M_2Hg(OCN)_8$ (M = K, Rb, Cs) konnten von THIELE und HILFRICH strukturell aufgeklärt werden (119).

Wie beim $SrZn(NCS)_4*7H_2O$ war auch hier die Qualität der Kristalle für eine Raumgruppen- bzw. Röntgenstrukturbestimmung leider zu schlecht.

6.2.1.4. Synthese von $MgZn(NCS)_4*6H_2O$

Die Verbindung wurde analog $BaZn(NCS)_4*7H_2O$ nach folgendem Schema dargestellt :

$$Mg(NCS)_2*4H_2O + ZnSO_4*7H_2O + Ba(SCN)_2*3H_2O \xrightarrow[H_2O]{80\text{-}100°C} MgZn(NCS)_4*6H_2O + BaSO_4 + 8\ H_2O$$

Dabei wurden 21,25 g $Mg(NCS)_2*4H_2O$ (100 mmol), 28,75 g $ZnSO_4*7H_2O$ und 30,75 g $Ba(SCN)_2*3H_2O$ (100 mmol) in wäßriger Lösung umgesetzt.

Aus einer konzentrierten Lösung konnten nach etwa 4 Wochen weiße, hygroskopische Kristalle der Zusammensetzung $MgZn(NCS)_4*6H_2O$ isoliert werden.

Nadelförmige Bruchstücke fanden zur weiteren röntgenographischen Untersuchung Verwendung(s. 4.5).

6.2.2 Synthese von $Ba_2Cd(SCN)_6*7H_2O$

Die Verbindung wurde durch folgende Reaktion dargestellt :

$$3\ Ba(SCN)_2*3H_2O + CdSO_4*8/3H_2O \xrightarrow[H_2O]{80\text{-}100°C} Ba_2Cd(SCN)_6*7H_2O + BaSO_4 + 14/3\ H$$

Zu einer Lösung von 92,26 g $Ba(SCN)_2*3H_2O$ (300 mmol) in 400 ml dest. Wasser wird bei 80-100°C 25,65 g $CdSO_4*8/3H_2O$ (100 mmol) in 200 ml dest. Wasser zugetropft, das $BaSO_4$ abzentrifugiert, nochmals filtriert, die Reaktionslösung auf 200 ml eingeengt und der Verdunstung überlassen.

Aus der Lösung konnten nach 3-4 Monaten weiße Kristalle der Zusammensetzung $Ba_2Cd(SCN)_6*7H_2O$ isoliert werden.

Einkristalline Bruchstücke der in Platten kristallisierenden Substanz wurden zur röntgenographischen Untersuchung weiterverwendet (s. 4.3).

Bei der Umsetzung von $Ba(SCN)_2$ mit $Cd(SCN)_2$ im Molverhältnis 1:1 kristallisiert zuerst $Cd(SCN)_2$ aus (77). Nach Abfiltrieren dieses Produktes und weiterem mehrmonatigen isothermen Verdunsten des Wassers konnte auch hier das obengenannte Produkt isoliert werden.

Eine DTA-TG-Messung ergab folgenden Hydratwasserabbau :

$$Ba_2Cd(SCN)_6*7H_2O \xrightarrow[-3,5H_2O]{81°C} Ba_2Cd(SCN)_6*3,5H_2O \xrightarrow[-3,5H_2O]{136°C} Ba_2Cd(SCN)_6$$

Die Substanz zerfällt bei 81°C im eigenen Kristallwasser und zersetzt sich bei 136°C.
Wie beim $BaZn(NCS)_4*7H_2O$ zerfällt die Verbindung bei relativ niedriger Temperatur. Dieses Verhalten ist bei vielen, Hydratwasser enthaltenden Salzen zu beobachten (130).

6.2.3 Synthese von $BaHg(SCN)_4$

Die Substanz wurde durch äquimolare Umsetzung von Bariumthiocyanat-Trihydrat mit $Hg(SCN)_2$ in dest. Wasser dargestellt :

3,08 g $Ba(SCN)_2*3H_2O$ (10 mmol) werden in 70 ml dest. Wasser gelöst. Anschließend setzt man bei etwa 60°C portionsweise 3,17 g $Hg(SCN)_2$ (10 mmol) zu. Nach zweistündigem Rühren wird bei Raumtemperatur filtriert.

Aus der farblosen Lösung scheiden sich beim Verdunsten des Wassers weiße, quaderförmige Kristalle ab.

6.3 Analytische Arbeiten

6.3.1 Analysenmethoden

Sämtliche gravimetrische Einzelbestimmungen wurden nach LUX ausgeführt (120).

Ba	Fällung als $BaSO_4$ und gravimetrische Bestimmung
Sr	Fällung als $SrSO_4$ im H_2O/EtOH-Gemisch und gravimetrische Bestimmung
Ca	Fällung als $CaC_2O_4*H_2O$ und gravimetrische Bestimmung als $CaCO_3$
Mg,Zn	Fällung als $MgNH_4PO_4$ bzw. $ZnNH_4PO_4$ und gravimetrische Bestimmung als $Mg_2P_2O_7$ bzw. $Zn_2P_2O_7$
Cd,Hg	Fällung als CdS bzw. HgS und gravimetrische Bestimmung
Ba/Hg	Fällung von HgS und gravimetrische Bestimmung, Ba-Bestimmung w.o. nach Verkochen des H_2S
Ba/Cd	Fällung von $BaSO_4$ und gravimetrische Bestimmung, Titration des Cd mit 0,1 N EDTA bei pH 10 - 11 Indikatorpuffertablette der Fa. Merck
Ba,Sr/Zn	Fällung von $BaSO_4$ bzw. $SrSO_4$ und gravimetrische Bestimmung, Titration des Zn mit 0,1 N EDTA bei pH 10 - 11 Indikatorpuffertablette der Fa. Merck
Ca,Mg/Zn	Titration des Zn mit 0,1 N EDTA (Indikator 3,3´-Dimethylnaphtidin) bei pH 5 - 6 nach BROWN (121) anschließend Mg-bzw. Ca-Einzelbestimmung w.o.
SCN	titrimetrisch in salpetersaurer Lösung : Überschuß an 0,1 n $AgNO_3$-Lösung, Rücktitration mit 0,1 N NH_4SCN-Lösung, Indikator Fe(III) als $NH_4Fe(SO_4)_2$
C,H,N	Die Elemente wurden nach der Methode der Mikroanalyse bestimmt*).

*) Für die Durchführung der Messungen danke ich Herrn L. Bzirs

H_2O Thermogravimetrische Bestimmung mit einem Simultan-Thermo-Analysengerät STA 429 der Fa. Netzsch Gerätebau GmbH, Selb*).

6.3.2 Analysenwerte

		ber. %	gef. %
$BaZn(NCS)_4*7H_2O$	Ba	24,47	24,3
	Zn	11,65	11,2
	SCN	41,41	41,1
	C	8,56	8,7
	N	9,99	10,1
	H	2,52	2,5
	H_2O	22,47	22,6
$SrZn(NCS)_4*7H_2O$	Sr	17,13	16,7
	Zn	12,78	12,3
	SCN	45,43	44,9
	C	9,40	9,3
	N	10,96	10,9
	H	2,76	2,8
$CaZn_3(NCS)_8*12H_2O$	Ca	4,37	4,4
	Zn	20,39	20,9
	SCN	50,67	50,0
	C	10,48	10,8

*) Mein besonderer Dank gilt Herrn F. Sauermann für die Durchführung der Messungen.

		ber. %	gef. %
	N	12,22	12,2
	H	2,64	3,1
	H_2O	23,57	23,3
$MgZn(NCS)_4*6H_2O$	Mg	5,65	5,2
	Zn	15,20	15,7
	SCN	54,02	53,2
	C	11,17	10,7
	N	12,02	12,0
	H	2,81	3,3
$Ba_2Cd(SCN)_6*7H_2O$	Ba	31,88	31,9
	Cd	13,04	12,9
	SCN	40,45	39,9
	C	8,36	8,9
	N	9,75	10,1
	H	1,64	1,4
	H_2O	14,63	14,7
$BaHg(SCN)_4$	Ba	24,08	23,8
	Hg	35,18	34,9
	SCN	40,74	40,2
	C	8,43	8,9
	N	9,83	9,6

6.4 Anfertigung von Schwingungsspektren

Die IR-Spektren wurden an einem Doppelstrahl-Gitterspektrometer 580 B der Fa. Perkin-Elmer im Bereich 4000...200 cm^{-1} gemessen. Dazu wurden KBr-Preßlinge aus 2-4 mg Substanz in 200 mg KBr hergestellt.

Zur Messung der Ramanspektren wurden die Substanzen in Glasröhrchen abgefüllt und abgeschmolzen. Die Messungen erfolgten an einem Raman-Spektrometer Cary 82 mit Argon-Laser (Modell 165, λ = 514,5 nm) bzw. Krypton-Laser (Modell 164, λ = 647,1 nm) der Fa. Spectra-Physics.

6.5 Dichtebestimmung

Die Dichtebestimmungen wurden mit 100-200 mg Substanz unter n-Heptan in einem Pyknometer mit 5 ml Inhalt vorgenommen. Um Verfälschungen des Volumens durch anhaftende Gasblasen zu vermeiden, wurden die Substanzen mit etwas n-Heptan in das Pyknometer gegeben und im Ultraschallbad ca. 15 min entgast.

Die Dichte berechnet sich nach folgender Gleichung :

$$\rho_{Kr} = \rho_{Fl} * \frac{m_{Kr}}{m_{Kr} + (m_1 - m_2)}$$

mit ρ_{Kr} : Dichte der Kristalle

ρ_{Fl} : Dichte der Flüssigkeit (n-Heptan)

m_{Kr} : Masse der Kristalle

m_1 : Masse (Pyknometer + n-Heptan)

m_2 : Masse (Pyknometer + n-Heptan + Kristalle)

6.6 Röntgenographische Messungen

6.6.1 Pulveraufnahmen

Von allen dargestellten Verbindungen wurden Pulveraufnahmen mit einer Guinier-Kamera System 611 der Fa. Huber-Diffraktometertechnik, Rimsting, erstellt. Von den Ausgangssubstanzen wurden Guinier-de Wolff-Aufnahmen (4-Spur-Guinier) mit einer Kamera der Fa. Nonius, Delft/Niederlande, angefertigt. Es fand jeweils $Cu_{K\alpha_1}$-Strahlung (λ_1 = 154,05 pm) Verwendung. Als Eichsubstanz zur Standardisierung der Meßwerte wurde Silizium p.a. der Firma Merck gewählt.

Die Aufnahmen kamen in einem Guinier-Viewer der Fa. Nonius zur Vermessung. Die Intensitäten wurden teils mit einem Registrier-Photometer der Fa. Siemens ermittelt, teils visuell abgeschätzt. Dabei fanden folgende Abkürzungen Verwendung :

st : stark, w : schwach, v : sehr

$I_{gesch.}$: geschätzte Intensität

I/I_o : gemessene, relative Intensität; stärkster Reflex ≙ 1

d_o : beobachtete d-Werte (126), d_c : berechnete d-Werte (127,129)

6.6.2 Einkristallaufnahmen

Die Einkristallaufnahmen wurden an einer Weißenberg-Kamera der Fa. Stoe, Darmstadt, sowie an einer Burger-Precession-Kamera der Fa Nonius, Delft/Niederlande, ausgeführt. Bei den Weißenberg-Aufnahmen fand $Cu_{K\alpha}$-, bei den Precession-aufnahmen $Mo_{K\alpha}$-Strahlung (λ = 71,07 pm) Verwendung. Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte nach den üblichen Methoden.

6.6.3 Diffraktometermessungen

Die Reflexintensitäten für dreidimensionale Datensätze wurden an einem prozeßrechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer PW 1100 der Fa. Philips mit graphit-monochromatisierter Strahlung gemessen (näheres s.u. 4.).

Für die Ausführung der Arbeiten danke ich Herrn Dr. G. Liehr sowie Herrn W. Milius.

6.7 Durchführung der Berechnungen

Für die Durchführung der Berechnungen standen folgende Großrechenanlagen am Regionalen Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg (RRZE) zur Verfügung :

- Dreifachprozessor TR 440 der Fa. Computergesellschaft, Konstanz
- Computersystem CYBER 173 der Fa. Control Data

- Computersystem CYBER 845 der Fa. Control Data

Einige Zeichnungen wurden auf einem Plotter Typ 122 der Fa. Benson im off-line-Betrieb erstellt.

Im einzelnen standen folgende Programme zur Verfügung :

- LGPTAPE (122)	Korrektur von Diffraktometerdaten
- SHELX 76 (84)	Strukturbestimmung
- DISTANG (123), SADIAN (124)	Berechnung von Atomabständen und Winkeln
- ORTEP (125)	Graphische Darstellung
- POWDER (126)	Auswertung von Pulveraufnahmen
- LAZY PULVERIX (127)	Simulation von Pulveraufnahmen
- LSE (128)	Berechnung von "besten Ebenen"
- GIVER (129)	Berechnung von d-Werten

Den Herren vom RRZE danke ich für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit.

Weiterhin schulde ich besonderen Dank :

- Herrn B. O´Brien für IR-Messungen
- den Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof. Dr. D. Breitinger für die die Messung der Raman-Spektren

6.8 Tabellen der Guinieraufnahmen

Tab.6.1 Auswertung der Guinieraufnahme von $BaHg(SCN)_4$

h k l	d_o (pm)	d_c (pm)	$I_{gesch.}$
1 1 1	636	634	w
0 0 8	601	599	vw
1 1 3	594	594	s
1 1 5	533	533	vs
1 1 7	467	468	vs
1 1 9	409	410	vw
0 0 12	398	400	vw
0 2 10	393	395	vw
1 3 1	390	389	w
1 3 3	380	379	w
1 3 5	361	362	w
2 0 2	357	356	vw
0 4 0	348	349	vw
1 3 7	345	339	vw
0 4 4	339	335	vw
2 0 6	335	328	vw
2 2 0	329	321	vw
1 1 13	320	320	vw

und weitere 53 Reflexe bis d_o = 164 pm

Tab. 6.2 Auswertung der Guinieraufnahme von $Ba_2Cd(SCN)_6*7H_2O$

h k l	d_o (pm)	d_c (pm)	I/I_o
1 0 0	904	892	49
1 1 1	638	635	100
0 2 2	563	560	55
1 1-3	537	536	99
2 0-2	463	463	35
2 1-1	450	448	33
1 3-1	433	433	88
2 1 0	429	427	22
1 3 1	404	402	30
2 2-1	398	396	26
2 1 1	389	387	26
2 2 0	383	381	41
2 0-4	378	378	36
1 3-3	374	373	41
1 0 4	348	347	35
1 4-1	342	341	20
1 4 0	340	340	39
2 3-1/0 4 2	337	339/338	56
2 1-5	329	322	35
2 3 1	311	310	22

und weitere 51 Reflexe bis d_o = 184 pm

Tab.6.3 Auswertung der Guinieraufnahme von $BaZn(NCS)_4*7H_2O$

h k l	d_o (pm)	d_c (pm)	I/I_o
2 0 0	952	947	8
2 2 0	672	670	100
3 0 1	537	539	21
0 0 2	518	516	28
4 0 0	474	474	83
3 2 1	468	468	20
2 0 2	454	453	43
4 2 0	424	424	28
2 2 2	409	409	46
3 1 2	392	391	65
5 0 1	356	356	18
4 0 2	349	349	11
3 3 2	338	338	76
4 4 0	335	335	12
2 5 1	332	333	12
4 2 2	328	327	42
6 0 0	316	316	19
5 1 2	302	302	32
6 2 0	300	300	36
3 2 3	288	288	8

und weitere 50 Reflexe bis d_o = 168 pm

Tab.6.4 Auswertung der Guinieraufnahme von $SrZn(NCS)_4*7H_2O$

Nr.	$\theta_{korr.}$	$\sin^2\theta_{korr.}$	d_o (pm)	$I_{gesch.}$
1	8,27	0,02070	536	w
2	9,54	0,02745	465	st
3	9,62	0,02794	461	w
4	9,81	0,02901	453	st
5	10,62	0,03397	418	vw
6	10,73	0,03464	414	w
7	10,92	0,03586	407	st
8	11,07	0,03687	401	st
9	11,13	0,03727	399	w
10	11,86	0,04220	375	st
11	12,99	0,05051	343	vst
12	13,13	0,05162	339	vst
13	13,51	0,05459	330	vw
14	13,77	0,05663	324	vw
15	14,41	0,06194	310	w
16	14,58	0,06333	306	st
17	14,84	0,06560	301	st
18	14,95	0,06651	299	vw
19	15,27	0,06935	293	w
20	15,38	0,07033	291	w

und weitere 43 Reflexe bis d_o = 165 pm

Tab. 6.5 Auswertung der Guinieraufnahme von $CaZn_3(SCN)_8*12H_2O$

Nr	$\theta_{korr.}$	$\sin^2\theta_{korr.}$	d_o (pm)	$I_{gesch.}$
1	6,88	0,01433	643	s
2	7,13	0,01538	621	s
3	7,69	0,01788	576	w
4	9,68	0,02829	458	vw
5	9,84	0,02922	451	vs
6	10,00	0,03014	444	s
7	10,10	0,03077	400	vw
8	11,20	0,03774	397	vs
9	11,29	0,03830	394	s
10	11,89	0,04242	374	vw
11	12,01	0,04376	368	vw
12	12,99	0,05052	343	w
13	13,12	0,05151	339	vs
14	13,38	0,05357	333	s
15	14,68	0,06422	304	w
16	14,74	0,06473	303	w
17	14,84	0,06555	301	s
18	15,00	0,06702	298	s
19	15,08	0,06772	296	s
20	15,18	0,06856	294	w

und weitere 47 Reflexe bis d_o = 157 pm

Tab. 6.6 Auswertung der Guinieraufnahme von $MgZn(NCS)_4*6H_2O$

h k l	d_o (pm)	d_c (pm)	$I_{gesch.}$
0 2 2	1057	1049	st
0 4 0	697	696	st
1 3 3	573	576	w
0 4 4	524	524	st
0 2 6	497	497	w
2 2 0	476	477	vw
0 6 2	443	445	vw
2 2 4	409	410	w
0 0 8/2 4 2	398	399/397	w
1 3 7	379	380	w
1 7 1/2 0 6	368	368/367	vst
2 2 6	355	355	vw
1 7 3/0 6 6	349	350	st
0 4 8	345	346	vw
2 6 0	342	343	vw
2 6 2/3 1 1	335	335/334	w
0 8 4/3 3 1	317	319/317	vw
0 2 10	310	311	vw
2 2 8	306	306	st
3 5 1/2 6 6	288	288	st

und weitere 13 Reflexe bis d_o = 171 pm

Tab.6.7 Auswertung der Guinieraufnahme von $Zn(NCS)_2$

Nr.	$\vartheta_{korr.}$	$d_{korr.}$ (pm)	ϑ Lit.29	d_o Lit.31	d_c Lit.31
1	-	-	-	760	763
2	8,19	541	8,3	539	540
3	10,26	433	10,4	430	431
4	11,68	381	11,8	382	382
5	13,07	341	-	-	-
6	13,22	337	13,3	337	337
7	15,63	286	15,8	286	286
8	17,60	255	-	-	-
9	17,77	253	17,9	253	253
10	18,61	242	18,75	241	241
11	19,68	229	18,9	229	229
12	21,31	212	-	212	212
13	23,11	196	23,25	196	196
14	23,45	194	23,60	193	193
15	23,82	191	-	191	191
16	24,65	185	-	184	184
17	25,34	180	-	180	180
18	26,81	171	-	171	171
19	27,60	166	-	166	166
20	29,28	158	-	159	159
21	30,35	153	-	153	153

usw.

7. Zusammenfassung

Im Rahmen der Arbeit konnten die beiden Verbindungen $BaZn(NCS)_4*7H_2O$ und $Ba_2Cd(SCN)_6*7H_2O$ dargestellt, sowie deren Aufbau schwingungsspektroskopisch und strukturell aufgeklärt werden (90,85). Während beim Bariumtetraisothiocyanato-zinkat-heptahydrat zwei kristallographisch unabhängige, verzerrt tetraedrische $Zn(NCS)_4^{2-}$-Anionen vorliegen, ist im Dibarium-hexathiocyanato-cadmat-heptahydrat das Cadmium verzerrt oktaedrisch von den Schwefelatomen der Thiocyanatanionen umgeben. Es liegen zwei kristallographisch unterschiedliche $Cd(SCN)_6^{4-}$-Anionen vor.

Die Umgebung des Bariums ist in beiden Verbindungen unterschiedlich. Die Koordinationszahl 10 beim $BaZn(NCS)_4*7H_2O$ ergibt sich durch parallel verlaufenden Ketten aus alternierenden Vier- und Fünfringen, die von den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle aufgebaut werden, sowie durch ein Schwefelatom vom SCN^-, das als end-to-end Brückenligand auftritt. Die resultierenden Bänder aus O-Atomen werden durch die Ba^{2+}-Kationen zusammengehalten, die restlichen drei kristallographisch unabhängigen Rhodanid-Anionen stellen terminale Gruppen dar.

Im $Ba_2Cd(SCN)_6*7H_2O$ sind von den zwei röntgenographisch unterschiedlichen Ba^{2+}-Kationen zwei verschiedene Koordinationspolyeder ausgebildet, die über abwechselnde Flächen- und Kantenverknüpfung $^1_\infty[BaN_{5/2}O_{1/2}O_3]_2$-Ketten bilden. Ba1 ist von

einem Fünfring aus drei Sauerstoff- und zwei Stickstoffatomen umgeben, über dem ein weiteres Stickstoffatom sitzt. Zusätzlich bildet Ba1 die Spitze einer Pyramide, deren Grundfläche von zwei N-Atomen und einem O-Atom aufgebaut wird. Das Koordinationspolyeder von Ba2 ist ein verzerrtes, tricapped trigonales Prisma, bestehend aus fünf Stickstoff- und vier Sauerstoffatomen. Mit einer Ausnahme treten hier die SCN-Gruppen als verbrückende Liganden auf, bei denen der Stickstoff jeweils an zwei Ba^{2+}-Kationen koordiniert.

In beiden Verbindungen werden durch end-to-end verknüpfte SCN-Gruppen raumnetzartige Strukturen ausgebildet, die zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen aufweisen könnten.

Die Salze verlieren unterhalb 100°C einen Teil ihres Kristallwassers und zersetzen sich anschließend.

In der folgenden Tabelle sind die Kristalldaten der beiden strukturell aufgeklärten Verbindungen zusammengefaßt :

	$BaZn(NCS)_4*7H_2O$	$Ba_2Cd(SCN)_6*7H_2O$
Raumgruppe	I $\bar{4}$	P $2_1/c$
Gitterkonstanten	a = 1894,7	a = 943,6
	c = 1032,4	b = 1469,7
		c = 1827,1
		ß = 109,02
Formeleinheiten	Z = 8	Z = 4

Tab.7.1 Strukturell aufgeklärte Verbindungen

Gitterkonstanten in pm bzw. Grad

Ferner wurden die Verbindungen $SrZn(NCS)_4*7H_2O$, $CaZn_3(NCS)_8*12H$ $MgZn(NCS)_4*6H_2O$ und $BaHg(SCN)_4$ dargestellt und schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Von den beiden letzten Salzen konnten zusätzlich die Raumgruppen ermittelt werden.

Die Wellenzahlen der v(CS)- und v(CN)-Schwingungen weisen bei den Zinkaten darauf hin, daß das Thiocyanatanion über Stickstoff an Zink gebunden ist, während beim $BaHg(SCN)_4$ die Koordination der SCN-Gruppen über Schwefel an Quecksilber erfolgen könnte. Die vorliegenden Ergebnisse stehen somit im Einklang mit dem Konzept von PEARSON (9).

8. Literaturverzeichnis

1. Autorenkollektiv,
Chemie der Pseudohalogenide, Dr. Hüthig Verlag,
Heidelberg 1979.

2. S.E. LIVINGSTONE,
Quart. Rev. Chem. Soc. 19, 386 (1965).

3. W. BECK, W.P. FEHLHAMMER,
MTP Int. Rev. Sci., Inorg. Chem., Ser I, 253 (1972).

4. L. BIRCKENBACH, K. KELLERMANN,
Chem. Ber. 58, 786, 2377 (1925).

5. O. HERMES,
J. prakt. Chem. 97, 465 (1866).

6. Autorenkollektiv,
Medizinische und biologische Bedeutung der Thiocyanate
(Rhodanide), VEB Verlag Volk und Gesundheit,
Ostberlin 1982.

7. J.A. TROSSEL, D.J. VAUGHAN,
Inorg. Chem. 20, 3333 (1981).

8. G. GATTOW,
Z. anorg. allg. Chem. 333, 134 (1964).

9. R.G. PEARSON,
J. Am. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).

10. F. BASOLO,
Coord. Chem. Rev. 3, 213 (1968).

11. L.H. JONES,
J. Chem. Phys. 25, 1069 (1956).

12. E.L. WAGNER,
J. Chem. Phys. 43, 2728 (1965).

13. A.P. SADOVSKII, L.N. MAZALOV, T.I. GUZAVINA, G.K.PARYGINA, B.Y. KHEL´MER,
Zh. Struk. Khim. 14, 667 (1973).

14. H.-U. HUMMEL,
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1980.

15. A.L. BEAUCHAMP, D. GOUTIER,
Can. J. Chem. 50, 977 (1972).

16. T.M. SHEPHARD, J. WOODWARD,
Acta Crystallogr. 19, 479 (1965).

17. M.A. PORAI-KOSIC,
Trud. Inst. Kristallografii 10, 117 (1954).

18. C. PANATTONI, E. FRASSON,
Acta Crystallogr. (London) 16, 1258 (1963).

19. J.D. DUNITZ, R. GRÖNBACK,
Helv. Chim. Acta 47, 1889 (1964).

20. M.A. PORAI-KOSIC,
Zh. Struk. Khim. 4, 584 (1963).

21. J.A.A. MACUOLU, J.C. SPEAKMAN,
Acta Crystallogr. B31, 172 (1975).

22. A. MAWBY, G.E. PRINGLE,
Chem. Commun. 385 (1970).

23. Y.M. CHOW,
Inorg. Chem. 10, 673 (1971).

24. D.A. BUCKINGHAM, I.I. CREASER, A.M. SARGESON,
Inorg. Chem. 9, 655 (1970).

25. A. TRAMER,
J. Chim. Phys. 59, 232 (1961).

26. K. MEREITER, A. PREISINGER,
Acta Crystallogr. B38, 1263 (1982).

27. K. MEREITER, A. PREISINGER,
Acta Crystallogr. B38, 382 (1982).

28. Z.V. ZVONKOVA, G.S. ZHDANOV,
Z. Fiz. Khim. 24, 1345 (1950).

29. K. KYNEV, R. DAFINOVA,
Compt. Rend. Acad. Bulgare 20, 939 (1967).

30. L.A. ASLANOV, V.M. IONOV, K. KYNEV,
Sov. Phys. Crystallogr. 21, 693 (1976).

31. G.Z. HERNANDEZ, A.R. GARCIA, O.G. MARTINEZ,
Anal. Quim. 73, 820 (1977).

32. M. CANNAS, G. CARTA, A. CHRISTINI, G. MARONGIU,
J. Chem. Soc.,Dalton Trans., 300 (1976).

33. Z.V. ZVONKOVA,
Z Fiz. Khim. 26, 1798 (1952).

34. Y.Y. KHARITONOV, G.V. TSINTSADZE, A.Y. TSIVADSE,
Russ. J. Inorg. Chem. 15, 204 (1970).

35. Y.Y. KHARITONOV, G.V. TSINTSADZE, A.Y. TSIVADSE,
Russ. J. Inorg. Chem. 15, 776 (1970).

36. Y.Y. KHARITONOV, G.V. TSINTSADZE, A.Y TSIVADSE,
Russ. J. Inorg. Chem. 15, 614 (1970).

37. Y.Y. KHARITONOV, G.V. TSINTSADZE, A.Y. TSIVADSE,
Russ. J. Inorg. Chem. 15, 364 (1970).

38. Y.Y. KHARITONOV, G.V. TSINTSADZE, A.Y. TSIVADSE,
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 6, 197 (1970).

39. Y.Y KHARITONOV, G.V. TSINTSADZE, A.Y. TSIVADSE,
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 6, 201 (1970).

40. M.A. PORAI-KOSIC, G.V. TSINTSADZE,
Trud. Grusin. Polit. Inst. 102, 61 (1965).

41. D. MESSER,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1973.

42. A. FERRARI, A. BRAIBANTI, G. BIGLIARDI, A.M. LANFREDI,
Acta Crystallogr. 18, 367 (1965).

43. G.D. ANDREETI, P.C. JAIN, E.C. LINGAFELTER,
J. Am. Chem. Soc. 91, 4112 (1969).

44. F. BIGOLI, A. BRAIBANTI, M.A. PELLINGHELLI, A. TIRIPICCHIO
Acta Crystallogr. B29, 2344 (1973).

45. A. KORCYNSKI,
Roczniki Chem. 41, 1197 (1967).

46. Y.Y. KHARITONOV, G.V. TSINTSADZE, A.Y. TSIVADSE,
Russ. J. Inorg. Chem. 15, 484 (1970).

47. Y.Y. KARITONOV, G.V. TSINTSADZE, A.Y. TSIVADSE,
Russ. J. Inorg. Chem. 15, 931 (1970).

48. G. THIELE, D. MESSER,
Z. Anorg. Allg. Chem. 464, 255 (1980).

49. G.S. ZHADONOV, Z.V. ZVONKOVA,
Trudy Inst. Kristallogr. Akad. Nauk SSSR 9, 221 (1954).

50. I. MASATASU, S. TOSHIO,
Z. Kristallogr. 126, 376 (1968).

51. M. NAGAO, H. INOUE, S. YANAGISAWA,
J. Coord. Chem. 10, 29 (1980).

52. J.W. JEFFREY, K.M. ROSE,
Acta Crystallogr. B24, 653 (1968).

53. M. CANNAS, A. CHRISTINI, G. MARONGIU,
Inorg. Chim. Acta 22, 233 (1977).

54. A. ROSENHEIM, R.COHN,
Z. Anorg. Allg. Chem. 27, 280 (1901).

55. A. NORDSTRÖHM,
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 4, 989 (1871).

56. T. INOUE,
Japan. J. Chem. 3, 131 (1928).

57. K. BRODERSEN, H.-U. HUMMEL,
Z. Anorg. Allg. Chem. 491, 34 (1982).

58. K. BRODERSEN, H.-U. HUMMEL,
Z. Naturforsch. 38b, 911 (1983).

59. K. BRODERSEN, H.-U. HUMMEL,
Z. Anorg. Allg. Chem. 499, 15 (1983).

60. A. LARBOT, A.L. BEAUCHAMP,
Rev. Chim. Miner. 10, 465 (1973).

61. G. THIELE, D. MESSER,
Z. Anorg. Allg. Chem. 421, 24 (1976).

62. H. GROSSMANN,
Z. Anorg. Allg. Chem. 37, 411 (1903).

63. G.V. TSINTSADZE, A.M. GOLUB, A.S. MAGNADZE,
Trud. Grusin. Polit. Inst. 136, 52 (1970).

64. G. SPACU, P.S. SPACU,
Chem. Abstr. 25, 5108 (1931).

65. G.V. TSINTSADZE,
Trud. Grusin. Polit. Inst. 138, 81 (1970).

66. G.S. ZHDANOV, Z.V. ZVONKOVA,
Usp. Chimii 22, 3 (1953).

67. G.V. TSINTSADZE, Y.Y. KHARITONOV, A.Y. TSIVADSE,
Zh. Neorg. Khim. 15, 2336 (1970).

68. L.E. ORGEL,
J. Chem. Soc., 4186 (1958).

69. R.S. NYHOLM,
Proc. Chem. Soc., 273 (1961).

70. R.S. DRAGO, B.B. WAYLAND,
J. Am. Chem. Soc. 87, 3571 (1965).

71. G. KLOPMAN,
J. Am. Chem. Soc. 90, 223 (1968).

72. P.P. SINGH,
J. Sci. Ind. Res. 42, 140 (1983).

73. P.P. SINGH, S.B. SHARMA,
J. Coord. Chem. 6, 65 (1976).

74. P. GERDING, B. JOHANSON,
Acta Chem. Scand. 22, 2255 (1968).

75. S. AHRLAND, L. KULLBERG,
Acta Chem. Scand. 25, 3692 (1971).

76. A. ANTIC´-JOVANOVIC´, M. JEREMIC´, D.A. LONG,
J. Raman Spectroscopy 12, 91 (1982).

77. K. BÖHM,
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1983.

78. S. AHRLAND, N.-O. BJÖRK,
Acta Chem. Scand. A30, 265 (1976).

79. S. AHRLAND, N.-O. BJÖRK,
Acta Chem. Scand. A30, 249 (1976).

80. S. AHRLAND, I. PERSSON, R. PORTANOVA,
Acta Chem. Scand. A35, 49 (1981).

81. V.V. SKOPENKO, R.M. ALASANIJA, L.V. GLUSCENKO,
Ukrain. Chim. Z. 36, 129 (1970).

82. W. GIGGENBACH,
Inorg. Chem. 10, 1308 (1970).

83. International Tables for X-Ray Crystallography,
Kynoch Press, Birmingham 1974.

84. G.M. SHELDRICK,
SHELX 76, Program for crystal structure determination,
Univ. of Cambridge, England 1976.

85. K. BRODERSEN, K. BÖHM,
Z. Naturforsch. 41b, 439 (1986).

86. G. SRDANOV, R. HERAK, B. PRELESNIK, M. JEREMIC´,
Bull. Soc. Chim. Beograd 44, 561 (1979).

87. L. PAULING,
Die Natur der chemischen Bindung,
Verlag Chemie, Weinheim 1964.

88. E.M. WALITZI, H. KRISCHNER,
Z. Kristallogr. 132, 19 (1970).

89. C.S. CHOI,
Acta Crystallogr. B25, 2638 (1969).

90. K. BRODERSEN, H.-U. HUMMEL, K. BÖHM, H. PROCHER,
Z. Naturforsch. 40b, 347 (1985).

91. M.G.B. DREW, A.H.BIN OTHMAN,
Acta Crystallogr. B31, 613 (1975).

92. F.A. WELLS,
Structural Inorganic Chemistry,
Clarendon Press, Oxford 1984.

93. K. MÜLLER,
Acta Crystallogr. B33, 2197 (1977).

94. R.L. MAFFLY, P.L. JOHNSON, J.M. WILLIAMS,
Acta Crystallogr. B33, 884 (1977).

95. L.N. KULESHOVA, P.M. ZORKII,
Acta Crystallogr. B37, 1363 (1981).

96. K. MEREITER, A. PREISINGER, H. GUTH,
Acta Crystallogr. B35, 19 (1979).

97. Tables of interatomic distances and configuration
in molecules and ions, The Chemical Society,
London 1958.

98. K. NAKAMOTO,
Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds,
John Wiley & Sons, New York, Sidney, Toronto 1970.

99. P.O. KINELL, B. STRANDBERG,
Acta Chem. Scand. 13, 1607 (1959).

100. D.J. GORDON, D.I.SMITH,
Spectrochim. Acta A30, 1953 (1974).

101. C.B. BADDIEL, G.J. JANZ,
Trans. Faraday Soc. 60, 2009 (1964).

102. A. TURCO, C. PECILE,
Nature 191, 66 (1961).

103. J. LEWIS, R.S. NYHOLM, P.W. SMITH,
J. Chem. Soc. 4590 (1961).

104. A. SABATINI, I. BERTINI,
Inorg. Chem. 4, 959 (1965).

105. P.C.H. MITCHELL, R.J.P. WILLIAMS,
J. Chem. Soc. 1912 (1960).

106. R.J.H. CLARK, C.S. WILLIAMS,
Spectrochim. Acta 22, 1081 (1966).

107. D. FORSTER, D.M.L. GOODGAME,
Inorg. Chem. 4, 715 (1965).

108. A.H. NORBURY,
Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 17, 231 (1975).

109. Y.Y. KHARITONOV, G.V. TSINTSADZE, M.A. PORAI-KOSIC,
Russ. J. Inorg. Chem. 10, 427 (1965).

110. C. AKERS, S.W. PETERSON, R.D. WILLET,
Acta Crystallogr. B24, 1125 (1968).

111. C. PECILE,
Inorg. Chem. 5, 210 (1966).

112. S. FRONAEUS, R. LARSSON,
Acta Chem. Scand. 16, 1447 (1962).

113. R.A. BAILEY, T.W. MICHELSEN, W.N. MILLS,
J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 3206 (1971).

114. R.A. BAILEY, S.L. KOZAH, T.W. MICHELSEN, W.N. MILLS,
Coord. Chem. Rev. 6, 407 (1971).

115. R.N. KELLER, N.B. JOHNSON. L.L. WESTMORELAND,
J. Am. Chem. Soc. 90, 2729 (1968).

116. R.P.J. COONEY, J.R. HALL,
Austr. J. Chem. 22, 2117 (1969).

117. H.-U. HUMMEL,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1983.

118. K.M. HERSTEIN,
Inorganic Synthesis Vol. III, McGraw-Hill,
London 1950.

119. G. THIELE, P. HILFRICH,
Z. Naturforsch. 33b, 597 (1978).

120. H. LUX,
Praktikum der quant. Analyse, J.F. Bergmann, München 1970

121. E.G. BROWN, T.J. HAYES,
Anal. Chim. Acta 9, 6 (1953).

122. J. HORNSTRA, B. STUBBE,
Processing of Paper Tape Output of Single-Crystal Diffractometer PW 1100, Philips N.V., Eindhoven 1972.

123. H. BURZLAFF, R. BÖHME,
unveröffentlicht.

124. W.H. BAUR, G. WENNINGER,
Department of Geological Science,
University of Illinois, Chicago 1969.

125. C.K. JOHNSON,
Technical Information Report, Oak Ridge National Laboratory 3794, 1965.

126. O. LINDQUIST, F. WENGELIN,
Ark. Kemi 28, 179 (1967).

127. K. YVON, W. JEITSCHKO, E. PARTHE',
J. Appl. Cryst. 10, 73 (1977).

128. C. SCHERINGER,
Progamm LSE zur Bestimmung einer "besten Ebene" nach dem "kleinste Quadrate"-Verfahren,
Universität Karlsruhe , 1970.

129. K. KROGMANN,
Programm GIVER zur Verfeinerung der Gitterkonstanten und Berechnung von d-Werten, Stuttgart 1966.

130. G.H. AYLWARD, T.J.V. FINDLAY,
Datensammlung Chemie in SI-Einheiten,
Verlag Chemie, Weinheim 1975.

Lebenslauf

Karl Böhm

25.01.1956	geboren in Nürnberg
25.01.1983	Heirat

Eltern

Alfred Böhm, Bankangestellter und

Elisabeth Böhm, geborene Büttner

Schulausbildung/Wehrdienst

1962 - 1967	Grundschule in Nürnberg
1967 - 1976	Gymnasium in Nürnberg
1.07.1976 - 30.09.1977	Grundwehrdienst bei der Bundeswehr
WS 77/78 - SS 83	Studium Chemie-Diplom an der Universität Erlangen-Nürnberg
10.03.1980	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
31.08.1983	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung

Tätigkeiten am Institut für Anorganische Chemie I

der Universität Erlangen-Nürnberg

1.01.1983 - 31.08.1983	studentische Hilfskraft
1.09.1983 - 15.09.1983	wissenschaftliche Hilfskraft
seit 15.09.1983	wissenschaftlicher Mitarbeiter

Herstellung: Copy Center 2000 Obere Karlstraße 30 8520 Erlangen